

பயன்முறை இயற்பு வேதியியல்

டிஆர். விசாலாட்சி
அ. விஜயலெட்சுமி
சுதா செளந்திரபாண்டியன்



பதிப்புத்துறை

மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்
மதுரை

பயன்முறை இயற்பு வேதியியல்

ஆண்பணி

Dr. M. THIRUMALAI, M.A., Ph.D.,
Professor & Head.

Department of Literary Criticism,
School of Tamil Studies,

Madurai Kamaraj University,
MADURAI-625 021.

அ. விஜயலெட்சுமி

சுதா செளந்திரபாண்டியன்



பதிப்புத்துறை

மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்

மதுரை

பதிப்புரிமை :

பதிப்புத்துறை

மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்

மதுரை - 625 021.

© Rights Reserved
Publications Division,
Madurai Kamaraj University,
Madurai - 625 021.

பதிப்பு எண் : 147

விலை : ரூபாய் 220/-

பதிப்பு விவரங்கள் :

1. ஆசிரியர்கள் : திருமதி டி.ஆர். விசாலாட்சி
திருமதி அ. விஜயலெட்சுமி,
திருமதி சுதா செளந்திரபாண்டியன்
வேதியியல் துறை, அருள்மிகு மீனாட்சி அரசினர்
மகளிர் கலைக்கல்லூரி, மதுரை.

2. தலைப்பு : பயன்முறை இயற்பு வேதியியல்

3. பதிப்பு

அ) இடம் : மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்,
மதுரை - 625 021.

ஆ) பொதுப்பதிப்பாசிரியர் : முனைவர் மதிருமலை, பதிப்பாளர்.

இ) பதிப்பித்தோர் : பதிப்புத்துறை,
மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்,
மதுரை - 625 021.

ஈ) ஆண்டு : 1998

உ) பக்கங்கள் : 800 + 8

ஊ) பொருள் : வேதியியல்

எ) படிகள் : 500

ஏ) அச்சும் அமைப்பும் : லிட்டில் ஸ்டார். மதுரை - 625 001

வாழ்த்துரை

பேராசிரியர் கு. ஆளுடையபிள்ளை,
துணைவேந்தர்,
மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்,
மதுரை - 625 021.

ஓர் இனத்தின் பண்பாட்டு அடையாளங்களுள் இன்றிமையாதது அவ்வினத்திற்குரிய தாய்மொழியாகும். எனவே மொழியைப் பேணுவதும் வளர்ப்பதும் அம்மொழி பேசும் மக்களின் தலையாய கடமையாகும். ஓர் இனத்தின் மொழி வளரவளர, அவ்வினம் பண்பாட்டுத்துறையில் மேன்மையை அடையும்; மக்கள் இனம் மேன்மையை நோக்கி உயரஉயர, மொழி உயரும். எனவே மொழி வளர்ச்சியும் மக்களினத்தின் வளர்ச்சியும் ஒன்றோடு ஒன்று பின்னிப் பிணைந்திருப்பவை. பண்ணும் ஓசையும் போல, பழமும் சுவையும் போல ஒன்று கலந்து காணப்படுபவை தான் மொழி வளர்ச்சியும் மக்கள் பண்பாட்டு வளர்ச்சியும்!

இத்தகைய வளர்ச்சி நிலையைக் கருத்தில் கொண்டுதான் தமிழ்ப்புலவர் பெருமக்கள் மொழிக்கு ஆக்கம் சேர்க்கும் புதுவரவாக நூல்கள் எழுதப்படுதல் வேண்டும் என்று வற்புறுத்தினர். இறவாத புதுநூல்கள் தமிழ்மொழியில், எழுதப்படல் வேண்டும் என்ற சிந்தனைக்கு இணங்க, இன்று பல துறைகளிலும் நூல்கள் எழுதும் முயற்சி மேற்கொள்ளப்பட்டு வருகின்றது.

தமிழக அரசின் மொழிக் கொள்கைக்கு இணங்க, தமிழ்மொழி வாயிலாக உயர்கல்வியைக் கற்பிக்கும் பணி மேற்கொள்ளப்பட்டது. எனவே உயர்கல்விக்குரிய விரிவான தரமான பாடநூல்களைத் தக்க பேராசிரியர்களைக் கொண்டு எழுதுவிக்கும் திட்டம் தமிழக அரசினால் உருவாக்கப்பட்டுள்ளது. தமிழ்நாடு மாநில உயர்கல்வி மன்றம் ஒருங்கிணைத்துச் செயற்படுத்தும் இத்திட்டத்தின் கீழ் மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகத்தில் வணிகவியல், வேதியியல் முதலான பாடங்கட்குரிய நூல்கள் எழுதப்பட்டு வருகின்றன. இவ்வரிசையில் 'பயன்முறை இயற்பு வேதியியல்' என்ற இந்நூல் வெளிவருகின்றது. உயர்கல்வி பயிலும் மாணவர்களின் தேவையை நிறைவு செய்யும் வகையிலும் அவர்களது மொழித்திறனையும், கற்கும் திறனையும் வளர்க்கும் வகையிலும் இந்நூல் அமைகின்றது.

துறைதோறும் துறைதோறும் தமிழுக்கு ஆற்றப்பட்ட தொண்டாகவும் இந்நூல் கருதத்தக்கது.

உயர்கல்விக்குரிய இப்பாடநூல் மாணவர்கட்கு மட்டுமல்லாமல் அறிவுத் தேடலில் ஈடுபடும் பிறருக்கும் பயன்படும் நாளே தமிழ் இன அறிவு வரலாற்றில் பொன்னாளாகும்.

தமிழ்கூறு நல்லுலகம் இம்முயற்சிகளுக்குத் தக்க ஏற்பினை அளிக்கும் என்று நம்புவோமாக!

கு. ஆளுடையபிள்ளை

முன்னுரை

தமிழக அரசின் உயர்கல்வியைத் தமிழில் கற்பிக்கும் திட்டத்தின் கீழ் மதுரை-காமராசர் பல்கலைக்கழகம் பதிப்பிக்கும் வேதியியல் பாடநூலை எழுதும் வாய்ப்பு மதுரை, அருள்மிகு மீனாட்சி அரசினர் மகளிர் கலைக்கல்லூரியின் வேதியியல் ஆசிரியர்களுக்கு வழங்கப்பட்டது. இயற்பு வேதியியலுக்கு விரிவான பாடநூலை எழுதும் வாய்ப்பை எங்களுக்கு அளித்த துணைவேந்தர் பேராசிரியர் கு. ஆளுடைய பிள்ளை, திட்ட ஒருங்கிணைப்பாளர் முனைவர் ச. சிவசுப்பிரமணியன் ஆகியோருக்கு நன்றி.

இயற்பு வேதியியலுக்குத் தமிழில் பாடநூல் எழுதுவதில் எங்களுக்கு முன்னோடிகளாய் இருந்துள்ள பேராசிரியர்கள் தி. சக்திவேலு, ருத்ராதுளசிதாஸ், கணேச கோபால கிருட்டிணன், விவேகானந்தன் போன்ற அறிஞர் பெருமக்களுக்கு இந்நூலைக் காணிக்கை ஆக்குகிறோம்.

இளம் அறிவியல் பட்ட வகுப்பில் வேதியியலைத் தமிழில் பயிலும் மாணாக்கருக்குரிய முழுமையான பாடநூலாக இந்நூல் விளங்க வேண்டும் என்ற நோக்குடன் இதனைத் தயாரித்துள்ளோம். கருத்துச் செறிவு நிரம்பியதாக எளிய தமிழ் நடைபயில் பாடங்கள் எழுதப்பட்டுள்ளன. வேதியியல் வல்லுநர்கள் எழுதிய பல ஆங்கில நூல்கள் இதற்காக ஒப்பு நோக்கப்பட்டன.

இந்நூலின் கையெழுத்துப் படியை முழுமையாகப் படித்துத் திருத்தங்கள் செய்துதவிய பேராசிரியர் ருத்ராதுளசிதாஸ் அவர்களுக்கு எங்களது மனமார்ந்த நன்றி. நூலை அச்சு வடிவத்தில் வெளிக் கொணர உதவிய பல்கலைக்கழகப் பதிப்புத் துறைத்தலைவர் முனைவர் ம. திருமலை அவர்கட்கு நன்றி.

“அறிமுறை இயற்பு வேதியியல்” என்ற தலைப்பில் இப்பாடநூலின் முதல் தொகுதி வெளியாகி உள்ளது. “வேதியியலும், ஆற்றலும்” என முதலில் பெயரிடப்பட்ட இவ்விருண்டாம் தொகுதி, ஒரு சீர்மை கருதி, ‘பயன்முறை இயற்பு வேதியியல்’ என்ற பெயரில் வெளியாகின்றது. இவ்விரு தொகுதிகளிலும் அடங்கியுள்ள பாடங்கள், தமிழ் நாட்டிலுள்ள அனைத்துப் பல்கலைக்கழகங்களின் பாடத்திட்டத்திற்கும் ஏற்புடையதாக அமையும் வகையில் உருவாக்கப்பட்டுள்ளன.

டி.ஆர். விசாலாட்சி

அ. விஜயலெட்சுமி

சுதா செளந்திரபாண்டியன்

பயன்முறை இயற்பு வேதியியல்

பொருளடக்கம்

பக்கம்

- | | |
|----------------------|-----|
| 1. வேதிவினை வேகவியல் | 1 |
| 2. வேதிச்சமநிலை | 87 |
| 3. வினைவேக மாற்றம் | 181 |
| 4. ஒளி வேதியியல் | 217 |
| 5. மின்னியக்க விசை | 277 |
| 6. மின் வேதியியல் | 431 |
| 7. வெப்ப இயக்கவியல் | 549 |

செய்யுட்குறி பற்றித் துறைபாடு

வகைபாடு

நூல் தயாரிப்புத்திட்ட ஒருங்கிணைப்பாளர்
முனைவர் ச. சிவசுப்பிரமணியன்,
தலைவர், வேதியியல் துறை,
மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்
மதுரை - 625 021.

1. வேதிவினை வேகவியல்

Chemical Kinetics

வேதிவினைகளின் வேகங்களைப்பற்றியும் அவற்றைப் பாதிக்கும் காரணிகளைப்பற்றியும் ஆராயும் இயற்பியவேதியியலின் பிரிவு வேதிவினை வேகவியல் ஆகும்.

வேதிவினைகளின் நிகழ்வு பற்றிய அடிப்படை அம்சங்களை வெப்பஇயக்கவியல் விளக்கினாலும், அதன்மூலம் விடைகாண முடியாத பல வினாக்களுக்கு வேதிவினை வேகவியல் தீர்வு காண்கிறது.

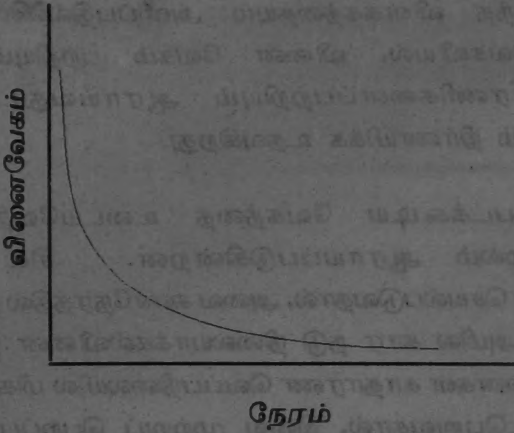
வெப்பஇயக்கவியல் ஒரு வினை நிகழுமா, நிகழாதா என அறிய உதவுமேயன்றி, வினைநிகழுமெனில் அதன் வேகம் என்னவென்று அறியப் பயன்படுவதில்லை. வினைவேகத்தைப் பாதிக்கும் பல்வேறு காரணிகளைப்பற்றியும் அது ஆராய்வதில்லை. வினை வழிமுறை பற்றி அது எந்த விளக்கத்தையும் அளிப்பதில்லை. ஆனால் வேதிவினை வேகவியல், வினை வேகம் பற்றியும், அதனைப் பாதிக்கும் காரணிகளைப்பற்றியும் ஆராய்வதுடன், வினை வழிமுறையையும் நிர்ணயிக்க உதவுகிறது.

அளக்கப்படக்கூடிய வேகத்தை உடையவேதிவினைகளே வேகவியல் மூலம் ஆராயப்படுகின்றன. சில வினைகள் அதிவிரைவாகச் செயல்படுவதால், அவை கண்ணேரத்தில் முடிவடைந்து விடுகின்றன. அமில கார நடு நிலையாக்கல்வினை இத்தகையதே, மற்றும் சில வினைகள் சாதாரண வெப்பநிலையில் மிகக் குறைவான வேகத்தில் நடைபெறுவதால், இவை முற்றுப் பெறப்பட மாதங்கள் அல்லது ஆண்டுகளாகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, வினை வேகமாற்றி இல்லாத நிலையில், ஹைடிரஜனும் ஆக்ஸிஜனும் வினைப்படுதலைக் கூறலாம். அத்தகைய வினைகளின் வேகங்களை அளந்தறிய இயலாது. ஆனால் கனிம, கரிமப் பொருட்களுக்கிடையிலான பல் வினைகள், சோதனைச்சாலையில் உரிய வெப்பநிலைகளில், அளக்கப்படக்கூடிய வேகத்துடன் நடைபெறுகின்றன.

இத்தகு வேதிவினைகளை ஆராய்ந்து, அவற்றின் வேகத்தைப் பாதிக்கும் காரணிகளைக் கண்டறிவதே வினைவேகவியல் சோதனைகளின் அடிப்படை நோக்கமாகும். இவ்வாறு வினைவேகத்தை பாதிக்கும் காரணிகளை ஆராய்ந்து ஒரு வினையை நமக்குச் சாதகமான வேகத்தில் நிகழ வைப்பதுடன் வினை வழிமுறையையும் நிர்ணயிக்க இயலும்.

வினைவேகம்

ஒரு வேதிவினையின் வேகம், வினை முற்றுப்பெறும்வரை ஒரே சீராக இருப்பதில்லை. வினையின் தொடக்க நிலையில் வினைபடுபொருளின் செறிவு அதிகமாக இருப்பதால், வினைவேகமும் அதிகம். வினை தொடர்ந்து நடைபெறும்பொழுது, நேரம் செல்லச்செல்ல வினைபடுபொருளின் செறிவு குறைந்துகொண்டே வருவதால், வினைவேகமும் குறைந்துகொண்டே வந்து, வினைபடுபொருள் அனேகமாக முற்றிலும் தீர்ந்துபோன நிலையில் வேகமும் வெகுவாகக் குறைகிறது. இந்நிலையை வரைபடம் காட்டுகிறது.



இச்செயல்பாடு நிறைதாக்க விதியை ஒட்டி அமைந்துள்ளது. ஒரு மிகச் சிறிய கால அளவில், வினைபடுபொருள் அல்லது வினைபொருளின் செறிவில் ஏற்படும் மிகச் சிறிய மாற்றத்தின் மூலம் வினைவேகம் அறியப்படுகிறது.

ஒரு விநாடிகால அளவில், வினைபடுபொருள் அல்லது வினைபொருளின் செறிவில் ஏற்படும் மாற்றம் வினைவேகம் எனப்படும்.

$A \rightarrow B$ என்ற பொதுவான வினையைக் கருதுவோம்.

இவ்வினையின் வேகம் $\frac{-d[A]}{dt}$ என்றோ, $\frac{+d[B]}{dt}$ என்றோ குறிக்கப்பெறும். $d(A), d(B)$ என்பவை முறையே, வினைபடுபொருள் மற்றும் விளைபொருளின் செறிவில் (dt என்ற குறுகிய கால அளவில்) ஏற்படும் மாற்றங்களைக் குறிக்கும். எதிர்க்குறி நேரம் செல்லச் செல்ல வினைபடுபொருளின் செறிவு குறைவதையும், நேர்க்குறி விளைபொருளின் செறிவு அதிகரிப்பதையும் குறிக்கும்.

dt எனும் குறுகியகால அளவில் dx எனும் சிறிய அளவு வினைபடுபொருளானது விளைபொருளாக மாறி இருப்பின் வினைவேகத்தை $\frac{dx}{dt}$ என்றும் குறிப்பிடலாம்.

வினைவேகத்தின் அலகு : மோல் டெ.மீ.⁻³ விநாடி⁻¹

வினைவேகவிதி

ஒரு வினையின் வேகத்தையும் வினைபடுபொருட்களின் செறிவையும் தொடர்புபடுத்தும் சமன்பாடே வேகவிதி அல்லது வேகச்சமன்பாடு எனப்படும்.

$A \rightarrow$ விளைபொருட்கள் என்ற வினையைக் கருதுவோம்.

இவ்வினையின் வினைவேகம் $\frac{-d[A]}{dt}$ அல்லது $\frac{dx}{dt}$ எனக் குறிப்பிடப்படும். நிறைதாக்க விதியின்படி, வினைவேகம் வினைபடுபொருளின் செறிவுக்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும். எனவே,

$$\frac{-d[A]}{dt} \propto [A]$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = K[A] \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{அல்லது } \frac{dx}{dt} = K[A] \quad \dots \dots \dots (2)$$

K என்பது வினைவேகமாறிலி ஆகும். (1), (2) என்பவை வினைவேகச்சமன்பாடுகள் அல்லது வினை வேகவிதிகள் எனப்படும்.

வினைவேகமாறிலி K என்பது வினைபடுபொருட்கள் அனைத்தும் ஒரு அலகு செறிவு கொண்டவையாக இருக்கும்போது, ஒரு அலகு நேரத்தில் வினைபடுபொருட்களின் செறிவில் ஏற்படக்கூடிய மாற்றத்தைக் குறிக்கிறது.

$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ என்ற வினையின் வேகச்சமன்பாட்டை பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\frac{dx}{dt} = K[H_2][I_2]$$

$aA + bB \rightarrow$ வினைபொருட்கள் என்ற பொதுவான வினையின் வேகச்சமன்பாடு வருமாறு :

$$\frac{dx}{dt} = K[A]^a[B]^b$$

வினைவேகத்தைப் பாதிக்கும் காரணிகள்

1) வெப்பநிலை

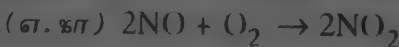
வினைவேகம் வெப்பநிலை மாற்றங்களால் பெரிதும் பாதிக்கப்படுகிறது. பொதுவாக வெப்பநிலை உயர்கையில், வினைவேகம் உயர்கிறது. வெப்பநிலை 10 உயர்ந்தால் வினைவேகம் இருமடங்கு அல்லது மூம்மடங்காகிறது.

2) வினைபடுபொருள்களின் செறிவு

நிறைதாக்கவிதியின்படி, வினைவேகம் வினைபடு பொருட்களின் செறிவுகளுடன் நேர்விகிதத் தொடர்பு கொண்டுள்ளதால், செறிவு அதிகரிக்கும்போது வினைவேகமும் அதிகரிக்கிறது.

3) வினைபடுபொருட்களின் தன்மை

எளிய மூலக்கூறுகளினிடையில் நடைபெறும் வேதிவினைகளில் பிணைப்பு மாற்றங்கள் குறைவாக நிகழ்வதால், வினைவேகம் அதிகம்.



சிக்கலான அமைப்புக் கொண்ட மூலக்கூறுகளுக்கிடையில் நடைபெறும் வினைகளில் பிணைப்புமாற்றங்கள் அதிக அளவில் ஏற்படுவதால் வினைவேகம் குறைவு.

4) வினைவேகமாற்றி

நேர்வினை வேகமாற்றிகள் வினைவேகங்களை அதிகரிக்கின்றன. $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ என்ற வினையில் நேர்வினை வேகமாற்றியான மாங்கனீஸ்-டை-ஆக்ஸைடைப் பயன்படுத்தினால் பொட்டாசியம் குளோரேட் சிதைவடையும் வேகம் கூடுகிறது.

எதிர்வினைவேகமாற்றிகள் வினைவேகத்தைக் குறைக்கின்றன. (எ.கா) சோடியம் சல்பைட் வளிமண்டல ஆக்ஸிஜனால் சோடியம் சல்பேட்டாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும் வினையின்வேகம் எதில் ஆல்கஹாலின் முன்னிலையில் குறைகிறது.

5) வினைஊடகம்

வினை நடைபெறும் ஊடகம் அல்லது கரைப்பானின் தன்மையைப் பொறுத்து வினைவேகம் மாறுபடுகிறது. ஓர் ஊடகத்தில் துரிதமாக நடைபெறும் வினை, மற்றோர் ஊடகத்தில் மெதுவாக நிகழலாம்.

6). கதிர்வீச்சு

UV மற்றும் கட்டிலனாகும் ஒளிக்கதிர்கள் வேதிவினைகள் சிலவற்றைத் தூண்டுகின்றன. வேறு சில வேதிவினைகளின் வேகத்தை அதிகரிக்கின்றன.

(எ.கா) கட்டிலனாகும் ஒளியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் வாயு குளோரினுடன் இணைந்து HCl உருவாகும் ஒளிவேதிவினை.

வினைவகைகள் அல்லது வினைப்படி

வினைபடுபொருட்களில் குறைந்தது எத்தனை மூலக்கூறுகளுடைய அல்லது அணுக்களுடைய செறிவுமாற்றம் வினைவேகத்தை நிர்ணயிக்கிறதோ அதவே வினைவகைகள் அல்லது வினைப்படி எனப்படும்.

ஒரு வினையின்வேகம், ஒரே ஒரு வினைபடு மூலக்கூறின் செறிவை மட்டுமே பொறுத்திருந்தால் அது முதல்வகை வினை எனப்படும். ஒரு வினையின் வேகம் இரண்டு வினைபடு மூலக்கூறுகளின் செறிவைப் பொறுத்திருக்குமானால் அது இரண்டாம் வகைவினை எனப்படும். வினையின்வேகம், வினைபடும் பொருட்களின் செறிவைப் பொறுத்து அமையாவிட்டால் அது பூஜ்யவகை வினை ஆகும்.

வினைவகை எண்ணை வேறுவகையிலும் வரையறுக்கலாம். வினைவேகச் சமன்பாட்டில் உள்ள செறிவு உறுப்புகளின் அடுக்குகளின் கூட்டுத்தொகையே வினைவகை எண் ஆகும். இவ்வரை விலக்கணப்படி, கீழ்க்கண்ட வினைவேகச் சமன்பாடுகள் முதல்வகை, இரண்டாம்வகை, மூன்றாம்வகை மற்றும் பூஜ்யவகை வினைகளுக்கானவை.

$$\frac{dx}{dt} = K[A] \quad \dots \dots \dots \text{முதல்வகை வினை}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= K[A]^2 \\ \frac{dx}{dt} &= K[A][B] \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots \text{இரண்டாம்வகை வினை}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= K[A]^3 \\ \frac{dx}{dt} &= K[A]^2[B] \\ \frac{dx}{dt} &= K[A][B]^2 \\ \frac{dx}{dt} &= K[A][B][C] \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots \text{மூன்றாம்வகை வினை}$$

$$\frac{dx}{dt} = K \quad \dots \dots \dots \text{பூஜ்யவகை வினை}$$

[A] [B] [C] போன்றவை வினைபடுபொருட்களான A,B,C ஆகியவற்றின் செறிவுகளைக் குறிப்பிடுகின்றன.

சமன்செய்யப்பட்ட வேதிச் சமன்பாட்டிலிருந்து வினையின் வகைஎண்ணைக் கண்டறிய இயலாது. ஆய்வின் மூலமே அதனை நிர்ணயிக்க முடியும்.



என்ற வினையின் வினைவேகச் சமன்பாடு வருமாறு :

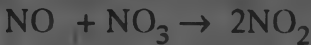
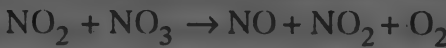
$$\frac{dx}{dt} = K [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^2$$

எனவே, வினையின் வகைஎண் 4 என இருக்கவேண்டும் என்று எதிர்பார்க்கப்படுகிறது. ஆனால், சோதனையின் மூலம் நிர்ணயிக்கப்பட்ட வினைவகை எண் 3.

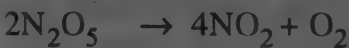
வினைவகை எண் எப்பொழுதும் முழுஎண்ணாக இருப்பது இல்லை. சில வினைகளில் அது பூஜ்யமாகவோ, பின்னமதிப்பாகவோ இருக்கலாம்.

அடிப்படைவினைகள் (Elementary Reactions)

சில வேதிவினைகள் ஒரே படியில் நிகழும்; வேறு சில ஒன்றுக்குமேற்பட்ட படிகளில் நிகழும். அவ்வாறு ஒன்றுக்குமேற்பட்ட படிகளில் நிகழும் வினைகள் சிக்கலான வினைகள் எனப்படும். சிக்கலான வினையிலுள்ள ஒவ்வொரு படியும் அடிப்படை வினை எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, N_2O_5 சிதைவடைதல் கீழ்க்கண்ட 3 படிகளைக் கொண்ட வினையாகும்.



} அடிப்படை வினைகள்



வினைபடு மூலக்கூறு எண்

ஒரு வேதிவினை நிகழும்பொழுது, ஒவ்வொரு வினைப்படியிலும் பங்குபெறும் அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையே வினைபடு மூலக்கூறு எண் என வரையறுக்கப்படுகிறது.

மூலக்கூறுஎண் ஒவ்வொரு வினைப்படிக்கும் கொடுக்கப்படுகிறது. அவ்வினைப்படியில் பங்குபெறும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையை அது குறிக்கிறது. வினைபடு மூலக்கூறு எண் ஒன்று, இரண்டு மற்றும் மூன்று எனக் கொண்டிருக்கும் வினைகள் முறையே ஒற்றை மூலக்கூறுவினைகள், இரட்டைமூலக்கூறு வினைகள் மற்றும் மும்மூலக்கூறு வினைகள் என அழைக்கப்படுகின்றன. பின்வரும் அடிப்படை வினைகளை நோக்குவோம்.

$A \rightarrow$ வினைபொருட்கள் - ஒற்றை மூலக்கூறு வினை

$A + B \rightarrow$ வினைபொருட்கள் - இரட்டை மூலக்கூறுவினை

$A + B + C \rightarrow$ வினைபொருட்கள் - மும்மூலக்கூறுவினை

(எ.கா) $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$ ஒற்றை மூலக்கூறுவினை

$2HI \rightarrow H_2 + I_2$ இரட்டை மூலக்கூறுவினை

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ மும்மூலக்கூறுவினை

சிலவகைகளில் மூலக்கூறு எண்ணிக்கையும், வினைவகையும் ஒத்த மதிப்புகளைக் கொண்டவை. வேறு சில வினைகளில் இவ்வி ரண்டும் வேறுபடும். மேற்கண்ட 3 எடுத்துக்காட்டுகளிலும் வினைவகையும் மூலக்கூறு எண்ணிக்கையும் ஒத்திருக்கின்றன. அவை முறையே 1, 2, 3 ஆகும். ஆனால் அமில ஊட்டகத்தில் நடைபெறும் $K_2S_2O_8 + 2HI \rightarrow K_2SO_4 + H_2SO_4 + I_2$ என்ற வினையில் மூலக்கூறு எண் 3 ஆனாலும் வினைவகை இரண்டே ஆகும்.

வினைவகையும், மூலக்கூறு எண்ணும்

வினைவகை	மூலக்கூறு எண்ணிக்கை
1. வினைபடுபொருட்களில் குறைந்தது எத்தனை மூலக்கூறுகள் அல்லது அணுக்களுடைய செறிவு மாற்றம் வினைவேகத்தை நிர்ணயிக்கிறதோ அந்த எண்ணிக்கை வினைவகை எனப்படும்.	வினை நடைபெறுவதற்கு குறைந்தது எத்தனை மூலக்கூறுகள் அல்லது அணுக்கள் தேவையோ, அந்த எண்ணிக்கை மூலக்கூறு எண் ஆகும்.
2. முழு எண்ணாகவோ பூஜ்யமாகவோ பின்னமாகவோ இருக்கலாம்.	முழுஎண்ணாக மட்டுமே இருக்க முடியும். பூஜ்யமாகவோ பின்னமாகவோ இருக்க இயலாது.
3. சமன் செய்யப்பட்ட வேதிச் சமன்பாட்டிலிருந்து இதனைக் கண்டறிய முடியாது.	சமன் செய்யப்பட்ட வேதிச் சமன்பாட்டிலிருந்து இதனைக் கண்டறிய முடியும்.
4. இதனைச் சோதனை மூலமே கண்டறிய இயலும்.	அவ்வாறு அல்ல.
5. வினைவகை மதிப்பை அளவிடுவது, வினைக்குக் கொடுக்கப்பட்ட வழிமுறையை உறுதிப்படுத்தப் பயன்படுகிறது.	வினையின் ஒவ்வொரு படிக்கான மூலக்கூறு எண்ணின் மதிப்பை, அவ்வினையின் வினைவழி முறையை அறிந்த பின்தான் உறுதிப்படுத்த முடியும்.

முதல்வகை வினைகள்

இத்தகைய வினைகளின் வினைவேகம் ஒரு செறிவு உறுப்பினை மட்டுமே பொறுத்து அமைகிறது.

வினைவேகச் சமன்பாட்டை வருவித்தல்

$A \rightarrow$ வினைபொருட்கள்

என்ற வினையைக் கருதுவோம். இவ்வினையின் வேகவிதி வருமாறு :

$$\frac{dx}{dt} = K[A]$$

K என்பது வேகமாறிலி. [A] என்பது t நேரத்திற்குப்பிறகு வினைபடுபொருளின் செறிவு.

A -ன் ஆரம்பச் செறிவு a மோல் டெ.மீ⁻³ ஆக இருக்கட்டும். நேரத்திற்குப்பின் x மோல் டெ.மீ⁻³ A அளவு வினைப்பட்டது எனக் கொள்வோம். மீதமுள்ள -A ன் செறிவு (a - x) மோல் டெ.மீ⁻³ ஆகும்.

எனவே,

$$\frac{dx}{dt} = K[a-x]$$

மாற்றியமைத்தால்,

$$\frac{dx}{a-x} = K dt$$

இதனைத் தொகைக்கெழு செய்தால்,

$$\int \frac{dx}{a-x} = K \int dt$$

$$- \ln(a-x) = Kt + C \quad \dots\dots\dots (1)$$

C - தொகைக்கெழு மாறிலி. வினையின் துவக்கத்தில் t = 0 ஆக இருக்கும்பொழுது *x = 0 என்ற நிபந்தனையைப் பயன்படுத்தி, C - ன்மதிப்பு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. t மற்றும் x ன் மேற்கண்ட மதிப்புகளை சமன்பாடு (1) ல் பதிலிட,

$$- \ln(a-0) = K0 + C$$

$$\text{அல்லது } C = - \ln a$$

C-ன் இம்மதிப்பைச் சமன்பாடு (1) ல் பதிலிடப் பெறப்படுவது,

$$- \ln(a-x) = Kt - \ln a$$

$$\ln a - \ln (a-x) = Kt$$

$$Kt = \ln a - \ln (a-x)$$

$$Kt = \ln \frac{a}{a-x}$$

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

அல்லது

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

..... (2)

இச்சமன்பாடு முதல்வகை வினைக்கான தொகைக்கெழு செய்யப்பட்ட வேகச் சமன்பாடு ஆகும். வினைபடுபொருளின் ஆரம்பச்செறிவு, t நேரத்திற்குப்பின் அதன் செறிவு ஆகியவற்றிலிருந்து மேற்கண்ட சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, வினைவேகமாறிலியின் மதிப்பினைக் கணக்கிடலாம்.

முதல்வகை வினைகளின் தனிப்பண்புகள்

1) வினைவேகம் ஒரே ஒரு செறிவு உறுப்பை மட்டுமே சார்ந்தது.

2) வேகச் சமன்பாட்டில் காணப்படும் செறிவு உறுப்புகளின் அடுக்குகளின் கூட்டுத்தொகை ஒன்று.

3) வினைவேகமாறிலி K ன் அலகு.

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$K = \frac{1}{\text{விநாடி}} \log \frac{\text{மோல்/லிட்டர்}}{\text{மோல் / லிட்டர்}} = \text{விநாடி}^{-1}$$

எனவே, வேகமாறிலியின் மதிப்பு, செறிவு எந்த அலகின் குறிப்பிடப்படுகிறது என்பதனைப் பொறுத்ததல்ல.

4) K ன் மதிப்பைக் காண்பதற்கான வரைபடமுறை

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$\frac{Kt}{2.303} = \log a - \log (a-x)$$

$$\log (a-x) = \log a - \left(\frac{K}{2.303} \right) t$$

மேற்கண்ட சமன்பாட்டின்படி, $\log (a-x)$ க்கு எதிராக t ஐ எடுத்து வரைபடம் வரைந்தால், எதிர்சரிவு கொண்ட நேர்கோடு கிடைக்கும். சரிவின் மதிப்பு $\frac{-K}{2.303}$ இதிலிருந்து K ன் மதிப்பினைக் கணக்கிடலாம்.

5) பாதிமாற்றத்திற்குத் தேவையான நேரம்

ஒரு வினை பாதிஅளவு (50 சதவீதம்) நிறைவு பெறுவதற்கு தேவையான காலம் பாதிமாற்றத்திற்கான காலம் எனப்படும். இது $t_{1/2}$ என்று குறிக்கப்படுகிறது. அதாவது, $t = t_{1/2}$ எனில், $x = a/2$. இம்மதிப்புகளை முதல்வகை வினைக்கான வினைவேகச் சமன்பாட்டில் பதிலிட்டால்,

$$K = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{a}{a-a/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{K} \log \frac{a}{a/2} = \frac{2.303}{K} \log 2$$

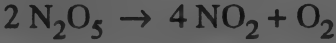
$$t_{1/2} = \frac{2.303}{K} \times 0.3010$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$$

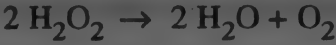
எனவே, முதல்வகை வினைக்கான அரைமாற்ற நேரம் ஒரு மாறிலியாகும். இது வினைபடுபொருளின் ஆரம்பச் செறிவினைப் பொறுத்ததல்ல.

எடுத்துக்காட்டுகள்

1) கார்பன்டெட்ரா குளோரைடு கரைப்பானில் நைட்ரஜன் பென்டாக்ஸைடு சிதைவுறுதல்.

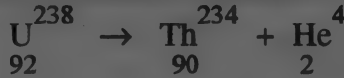


2) பிளாட்டினத்தின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடன் நீர்க்கரைசல் சிதைவுறும் வினை.



3) அமிலத்தின் முன்னிலையில் எஸ்டர் நீராற்பகுப்படைதல்

4) யுரேனியத்தின் கதிரியக்கச்சிதைவு



கணக்கு

1) ஒரு முதல்வகை வினையின் அரைமாற்ற நேரம் 60 விநாடிகள். 180 விநாடிகளுக்குப்பின் வினைபடுபொருள் எத்தனை சதவீதம் எஞ்சியிருக்கும்?

$$\text{முதல்வகை வினைக்கு } t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$$

$$K = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{60} = 0.01155 \text{ விநாடி}^{-1}$$

முதல்வகை வினைக்கான வினைவேகமாறிலி

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$0.01155 = \frac{2.303}{180} \log \frac{100}{a-x}$$

$$\log \frac{100}{a-x} = \frac{0.01155 \times 180}{2.303} = 0.9028$$

$$\log 100 - \log (a-x) = 0.9028$$

$$\log (a-x) = 2 - 0.9028$$

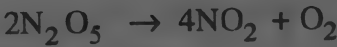
$$\log (a-x) = 1.0972$$

$$(a-x) = 12.5\%$$

180 விநாடிகளுக்குப்பின் எஞ்சியுள்ள வினைபடுபொருளின் அளவு 12.5%

சில முதல்வகை வினைக்களுக்கான வினைவேகவியல் ஆய்வு முறைகள்

1) நைட்ரஜன் பென்டாக்ஸைடு சிதைவுறுதல்



இவ்வினை கார்பன்டெட்ராகுளோரைடு கரைப்பானில் நிகழ்த்தப்படும் பொழுது, NO_2 கரைசலில் உள்ளது. CCl_4 ல் கரையாத ஆக்ஸிஜன்வாயு வினைக்கலனில் இருந்து வெளியேறுகிறது. வெளியேறும் ஆக்ஸிஜனின் பருமளவு, சிதைவுறும், N_2O_5 ன் அளவினைக் கண்டறிவதற்கான அளவு கோலாகும். எனவே, குறிப்பிட்ட கால இடைவெளிகளில் ஆக்ஸிஜனின் பருமனளவினை அளப்பதன் மூலம் N_2O_5 ன் செறிவை அறியலாம்.

வினை முற்றுப்பெற்ற பின்னர் அளக்கப்படும் ஆக்ஸிஜனின் பருமனளவு V_∞ என்போம். t என்ற குறிப்பிட்ட கால அளவில் அளக்கப்படும் ஆக்ஸிஜனின் பருமனளவு V_t ஆக இருக்கட்டும். V_∞ என்பது N_2O_5 -ன் ஆரம்ப செறிவான a ஐயும், $(V_\infty - V_t)$ என்பது சிதைவுறாது எஞ்சியுள்ள N_2O_5 -ன் செறிவான $(a-x)$ ஐயும் குறிக்கின்றன என்பது தெளிவு. எனவே, முதல்வகை வினைக்கான

சமன்பாட்டைப் பின்வருமாறு எழுதலாம் :

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$$

குறிப்பிட்ட கால இடைவெளிகளில் பெறப்பட்ட V_t மற்றும் V_{∞} மதிப்புகளைப் பதிலீடு செய்வதன் மூலம் K மதிப்புகளைக் காணலாம். K ன் பல்வேறு மதிப்புகள் அநேகமாக ஒன்றையொன்று ஒத்துள்ளன. எனவே, N_2O_5 - சிதைவுறுதல். ஒரு முதல்வகை வினையென்பது நிறுவப்படுகிறது.

கணக்கு

1) CCl_4 -கரைப்பானில் N_2O_5 -சிதைவுறும் வினைக்கான கீழ்க்கண்ட அளவீடுகளிலிருந்து, இவ்வினை ஒரு முதல்வகை வினையென்பதை நிறுவுக.

நேரம் (நிமிடங்களில்)	10	15	20	∞
ஆக்ஸிஜன் பருமனளவு (மி.லி.)	6.30	9.00	11.40	34.75

$$அ) K = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$$

$$= \frac{2.303}{10} \log \frac{34.75}{(34.75 - 6.3)} = \frac{2.303}{10} \log \frac{34.75}{28.45}$$

$$= 0.01999 \text{ நிமிடம்}^{-1}$$

$$ஆ) K = \frac{2.303}{15} \log \frac{34.75}{(34.75 - 9.00)} = \frac{2.303}{15} \log \frac{34.75}{25.75}$$

$$= 0.01997 \text{ நிமிடம்}^{-1}$$

$$இ) K = \frac{2.303}{20} \log \frac{34.75}{(34.75 - 11.4)} = \frac{2.303}{20} \log \frac{34.75}{23.35}$$

$$= 0.01987 \text{ நிமிடம்}^{-1}$$

மேலே பெறப்பட்ட K மதிப்புகள் அனைத்தும் ஏறக்குறைய ஒத்திருப்பதால் N_2O_5 சிதைவுறுதல் ஒரு முதல்வகை வினையாகும்.

2) ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு சிதைவுறுதல்

பிளாட்டினம் வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில் H_2O_2 -சிதைவுறும்போது ஆக்ஸிஜன் வாயு வெளியேறுகிறது.



தகுந்த கால இடைவெளிகளில் ஆக்ஸிஜன் வாயுவின் பருமனளவை அளப்பதன் மூலம் H_2O_2 -ன் செறிவை அறியலாம். ஆனால், இதைவிட எளிதான தரம்பார்த்தல் முறையே பெரிதும் கையாளப்படுகிறது.

இம்முறையில் நீர்த்த H_2O_2 -கரைசல், பிளாட்டினம் வினையுக்கியுடன் குலுக்கப்பட்டு வெப்பச் சிர்நிலைத் தொட்டியில் வைக்கப்படுகிறது. சீரான கால இடைவெளிகளில் 5 மி.லி. H_2O_2 -ஐ எடுத்து, அதிகஅளவு நீர்த்த கந்தக அமிலம் அடங்கிய கூம்புக் குடுவையில் விடப்படுகிறது. நீர்த்த கந்தக அமிலம் H_2O_2 -சிதைவடைவதைத் தடுக்கிறது. இக்கரைசல், திட்ட பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுடன் தரம்பார்க்கப்படுகிறது. ஒவ்வொரு தரம்பார்த்தல் அளவீடும், சிதையாமலுள்ள ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடின் அளவினைக் கொடுக்கிறது. எனவே, சோதனையின் ஆரம்பத்தில் $KMnO_4$ ன் கனஅளவு அதிகமாகக் காணப்படுகிறது. நேரம் செல்லச்செல்ல இது குறைந்து கொண்டே வருகிறது.

சோதனையின் துவக்கத்தில் $KMnO_4$ ன் கனஅளவு V_0 | நேரத்திற்குப்பின் $KMnO_4$ ன் கனஅளவு V_t , V_0 என்பது H_2O_2 ன் ஆரம்பச் செறிவான α -ஐயும் V_t அளவீடுகள் $(\alpha-x)$ மதிப்புகளையும் குறிக்கின்றன. α மற்றும் $(\alpha-x)$ மதிப்பீடுகள் முதல்வகை வேகச் சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்யப்பட்டு K மதிப்புகள் பெறப்படுகின்றன.

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_0}{V_t}$$

K ன் மதிப்பு மாறாததாகக் காணப்படுகிறது. எனவே, H_2O_2 சிதைவடையும் வினை முதல்வகை வினையாகும்.

கணக்கு

H_2O_2 சிதைவடையும் வினையில் $KMnO_4$ க்கு எதிராக நிகழ்த்தப்பட்ட தரம்பார்த்தால் அளவீடுகள் வருமாறு. இவ்வினை முதல்வகையைச் சேர்ந்தது என்பதை நிரூபிக்கவும்.

நேரம் (நிமிடங்களில்)	0	10	20	30
$KMnO_4$ ன் கனஅளவு (மி.லி.)	24.5	15.5	9.7	6.2

$$\begin{aligned}
 \text{அ) } K &= \frac{2.303}{10} \log \frac{24.5}{15.5} \\
 &= \frac{2.303}{10} \times 0.1989 \\
 &= 0.04581 \text{ நிமிடம்}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ஆ) } K &= \frac{2.303}{20} \log \frac{24.5}{9.7} \\
 &= \frac{2.303}{20} \times 0.4024 \\
 &= 0.04634 \text{ நிமிடம்}^{-1}
 \end{aligned}$$

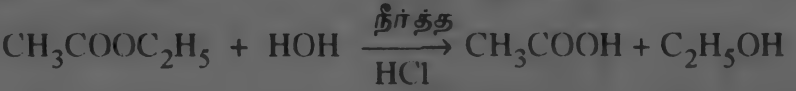
$$\begin{aligned}
 \text{இ) } K &= \frac{2.303}{30} \log \frac{24.5}{6.2} \\
 &= \frac{2.303}{30} \times 0.5968 \\
 &= 0.04581 \text{ நிமிடம்}^{-1}
 \end{aligned}$$

மேற்கண்ட K மதிப்புகள் ஏறக்குறைய ஒத்திருப்பதால் H_2O_2 சிதைவடைதல் முதல்வகை வினையாகும்.

போலி முதல்வகை வினைகள்

தோற்றத்தில் இரண்டாம்வகை வினைபோல் காணப்பட்டாலும், ஒரு வினைபடுபொருளின் செறிவு மிக அதிகமாக இருப்பதால் வினை முதல்படி வேகவியலைக் காட்டுகிறது. இத்தகைய வினை போலி முதல்வகை வினை என அழைக்கப்படுகிறது.

(எ.கா) கனிம அமிலத்தின் முன்னிலையில் எஸ்டரை நீராற்பகுத்தல்



இவ்வினைக்கான வினைவேகச் சமன்பாடு

$$\frac{dx}{dt} = K [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]$$

இது இரண்டாம்வகை வினைக்குரிய சமன்பாடாகும். இவ்வினை மிக நீர்த்த அமிலத்தின் முன்னிலையில் நிகழ்த்தப்படுவதால் நீரின் செறிவு அதிகம். வினைக்கு மிகக் குறைந்த அளவே நீர்பயன்படுவதால் அதன் செறிவு ஏறக்குறைய மாறிலியாக உள்ளது. இத்தகைய சூழ்நிலையில், வினையின் வேகம் எஸ்டரின் செறிவை மட்டுமே சார்ந்துள்ளதால் இது முதல்வகை வினையாகச் செயல்படுகிறது.

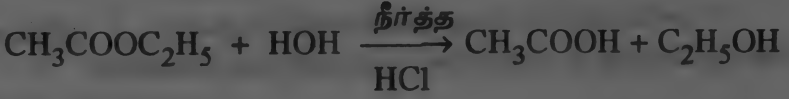
$$K [\text{H}_2\text{O}] = K'$$

$$\frac{dx}{dt} = K' [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

இரண்டாம்வகை வினைபோல் தோற்றமளித்து, உண்மையில் முதல்வகை வினையாகச் செயல்படுவதால் இதுபோலி முதல்வகை வினையாகும்.

எஸ்டரின் நீராற்பகுப்பு வினைக்கான வேகமாறிலியை நிர்ணயித்தல்

நீர்த்த ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் எத்தில் அசிடேட் நீராற்பகுக்கப்பட்டு, அசிட்டிக் அமிலமும், எத்தில் ஆல்கஹாலும் பெறப்படுகின்றன.



இவ்வினையில் HCl ஒரு வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படுகிறது. வினையை ஆராய சீரான கால இடைவெளிகளில், எஸ்டரின் செறிவு நிர்ணயிக்கப்பட வேண்டும். இதற்கு விளைபொருளான அசிட்டிக் அமிலத்தின் செறிவைத் தீர்மானித்தாலே போதுமானது.

வினைக்கலவையில், எஸ்டரும் 0.5N HCl அமிலமும் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டு, குறித்தநேர இடைவெளிகளில் குறிப்பிட்ட கனஅளவு கலவை பிப்பெட் செய்து எடுக்கப்பட்டு பனிக்கட்டி அடங்கிய கூம்புக் குடுவையில் விடப்படுகிறது. கலவையிலுள்ள எஸ்டர் மேலும் நீராற்பகுப்படையாமல் பனிக்கட்டி தடுக்கிறது. பினாப்தலீன் நிறங்காட்டியைப் பயன்படுத்தி, திறன் தெரிந்த சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடு கரைசலுக்கு எதிராக, கூம்புக் குடுவையில் உள்ள கலவை தரம் பார்க்கப்படுகிறது. வினையின் ஆரம்பத்தில் தேவைப்படும் சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடின் கனஅளவு V_0 மி.லி. என்க. இதன் மதிப்பு குறைவாகவே உள்ளது. நேரம் செல்லச்செல்ல விளைபொருளான அசிட்டிக் அமிலத்தின் அளவு அதிகமாவதால் சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடின் கனஅளவும் அதிகரிக்கிறது. t வினாடிகள் நேர இடைவெளிக்குப்பின் தேவைப்படும் காரக்கரைசலின் கனஅளவு V_t என்க. நீராற்பகுப்பை முற்றுப்பெறச் செய்வதற்காக, வினைக்கலவை தூடு செய்யப்படுகிறது. பின் இறுதித்தரம் பார்த்தல் நிகழ்த்தப்படுகிறது. இப்போது பெறப்படும் காரக்கரைசலின் கனஅளவு V_∞ எனக் கொள்வோம். $(V_\infty - V_0)$ என்பது எஸ்டரின் ஆரம்பச் செறிவான a ஐயும் $(V_\infty - V_t)$ என்பது t கால அளவிற்குப்பின் எஞ்சியுள்ள எஸ்டரின்

செறிவான $(a - x)$ ஐயும் குறிக்கின்றன. எனவே, முதல்வகை வினைக்கான வேகமாறிலிச் சமன்பாட்டின்படி,

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t}$$

வெவ்வேறு நேர இடைவெளிகளில் பெறப்பட்ட V_t மதிப்புகளைப் பதிலீடு செய்து K மதிப்புகள் கணக்கிடப்படுகின்றன..

கணக்கு

0.5 N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தி மெத்தில் அசிட்டேட் நீராற்பகுக்கப்பட்டது. வெவ்வேறு நேர இடைவெளிகளில் வினைக் கலவை திட்டக் காரக்கரைசலுக்கு எதிராக தரம் பார்க்கப்பட்டது. இம் மதிப்புகளிலிருந்து வினை முதற்படிவினை எனக்காட்டுக.

காலம் (நிமிடம்)	0	10	20	30	∞
NaOH ன் கனஅளவு (மி.லி)	17.7	19.9	21.9	24.0	66.0

$$\begin{aligned} \text{அ) } K &= \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} \\ &= \frac{2.303}{10} \log \frac{(66 - 17.7)}{(66 - 19.9)} = \frac{2.303}{10} \log \frac{48.3}{46.1} \\ &= 0.004662 \text{ நிமி}^{-1} \end{aligned}$$

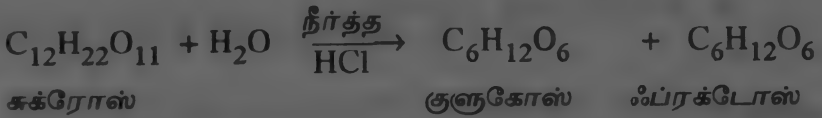
$$\begin{aligned} \text{ஆ) } K &= \frac{2.303}{20} \log \frac{(66 - 17.7)}{(66 - 21.9)} \\ &= \frac{2.303}{20} \log \frac{48.3}{44.1} \\ &= 0.004548 \text{ நிமி}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{இ) } K &= \frac{2.303}{30} \log \frac{(66 - 17.7)}{(66 - 24)} \\
 &= \frac{2.303}{30} \log \frac{48.3}{42} \\
 &= 0.004660 \text{ நிமி}^{-1}
 \end{aligned}$$

K ன் மதிப்பு ஏறக்குறைய மாறிலியாக இருப்பதால், இது முதல்வகை வினையாகும்.

கரும்புச் சர்க்கரையின் எதிர்மாறாக்கல் வினை

கனிம அமிலத்தின் முன்னிலையில் கரும்புச்சர்க்கரை நீராற் பகுக்கப்பட்டு குளுகோசும் ஃப்ரக்டோசும் பெறப்படுகின்றன.



நீரின்செறிவு மிக அதிகமாயுள்ளதால், அதில் ஏற்படக்கூடிய மாற்றம் மிகமிகக் குறைவு. அதாவது நீரின் செறிவு ஒரு மாறிலி. வினைவேகம் சர்க்கரையின் செறிவை மட்டுமே பொறுத்து அமைவதால், இதுவும் ஒரு போலி முதல்வகை வினையாகும்.

இவ்வினையை ஆராய சுக்ரோஸின் செறிவு குறிப்பிட்ட கால அளவுகளில் அளக்கப்பட வேண்டும். சுக்ரோஸின் ஒளிச்சுழற்சிப் பண்பைப் பயன்படுத்தி அதன்செறிவு அறியப்படுகிறது. சுக்ரோஸ் வலஞ் சுழற்சிப் பண்பைக் கொண்டது. விளைபொருட்களில் ஒன்றான குளுகோஸ் வலஞ்சுழற்சிப் பண்பைக் கொண்டிருந்தாலும், மற்றொரு விளைபொருளான ஃப்ரக்டோஸ் இடஞ்சுழற்ற வல்லது. ஒத்த மோலார் செறிவுகளைக் கொண்டிருக்கும்போது, குளுகோசின் வலஞ்சுழி அளவினைக் காட்டிலும், ஃப்ரக்டோசின் இடஞ்சுழி அளவு அதிகமாக இருப்பதால், மேற்கண்ட வினையின்போது, கலவையின் வலஞ் சுழற்றும் தன்மை படிப்படியாகக் குறைந்து கொண்டே வந்து, புஜ்யத்தை அடைந்து, பின் இடஞ் சுழற்றும் தன்மை அதிகரிக்கிறது. பொலாரி மீட்டரைப் பயன்படுத்தி வினைக்கலவையின் ஒளிச்சுழற்சியினை அளவிடுவதன் மூலம் வினையை ஆராயலாம்.

சர்க்கரைக் கரைசலுடன் சிறிது நீர்த்தஅமிலம் சேர்த்து ஒரு பொலாரி மீட்டரில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. துவக்கத்தில் உள்ள சுழற்சிக் கோணமும், வெவ்வேறு நேர இடைவெளிகளில் சுழற்சிக் கோணங்களும் அளவிடப்படுகின்றன. நீராற்பகுப்பினை மூன்றுப் பெறுவதற்காக வினைக்கலவை துடுசெய்யப்பட்டு, இறுதி அளவீடு காணப்படுகிறது. ஆரம்ப சுழற்சிக் கோணம் γ_0 எனவும், என்ற நேரத்திற்குப்பின் சுழற்சிக் கோணம் γ_t எனவும், இறுதி சுழற்சிக் கோணம் γ_∞ எனவும் கொள்வோம்.

கரும்புச் சர்க்கரையின் ஆரம்பச் செறிவு $a \propto (\gamma_0 - \gamma_\infty)$; t என்ற நேரத்தில் $(a - x) \propto (\gamma_t - \gamma_\infty)$,

வினைவேக மாறிலி

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\gamma_t - \gamma_\infty}$$

கணக்கு

வெவ்வேறு நேரஇடைவெளிகளில் சுக்ரோஸ் கரைசலின் சுழற்சிக் கோணங்கள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன. இது முதல்வகை வினை என்பதனை நிறுவுக.

நேரம் (நிமிடம்)	0	10	20	40	∞
சுழற்சிக் கோணம் (டிகிரி)	+32.5	+28.6	+25.1	+18.9	-14.5

$$\begin{aligned}
 \text{அ) } K &= \frac{2.303}{t} \log \frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\gamma_t - \gamma_\infty} \\
 &= \frac{2.303}{10} \log \frac{32.5 - (-14.5)}{(28.6 - (-14.5))} \\
 &= \frac{2.303}{10} \log \frac{47}{43.1} = 0.008660 \text{ நிமி}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ஆ) } K &= \frac{2.303}{20} \log \frac{32.5 - (-14.5)}{(25.1 - (-14.5))} \\ &= \frac{2.303}{20} \log \frac{47}{39.6} = 0.008569 \text{ நிமி}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{இ) } K &= \frac{2.303}{40} \log \frac{32.5 - (-14.5)}{(18.9 - (-14.5))} \\ &= \frac{2.303}{40} \log \frac{47}{33.4} = 0.008545 \text{ நிமி}^{-1} \end{aligned}$$

K மதிப்புகள் மாறிலியானதால், இது முதல்வகை வினையாகும்.

இரண்டாம் வகை வினைகள்

இரண்டாம் வகை வினையில் வினைவேகம் இரண்டு செறிவு உறுப்புக்களைப் பொறுத்துள்ளது. அதாவது,

1) வினைவேகம் ஒரு வினைபடுபொருளின் செறிவின் இருபடிக்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கலாம். அதாவது, $2A \rightarrow$ வினைபொருட்கள் என்ற வினையின் வினை வேகச்சமன்பாடு வருமாறு :

$$\frac{dx}{dt} = K[A]^2$$

2) வினைவேகம் இருவினைபடுபொருட்களின் செறிவுகளின் பெருக்குத் தொகைக்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, $A + B \rightarrow$ வினைபொருட்கள் என்ற வினையின் வேகச்சமன்பாடு வருமாறு :

$$\frac{dx}{dt} = K[A][B]$$

வினைவேகமாறிலியை வருவித்தல்

அ) சமமோலார் செறிவுள்ள இருவினைப்பொருட்கள் வினையில் ஈடுபடுதல்

i) $A + B \rightarrow$ வினைப்பொருட்கள் என்ற வினையைக் கருதுவோம். இவ்வினைக்கான வேகச்சமன்பாடு

$$\frac{dx}{dt} = K[A][B]_0$$

(K = வேக மாறிலி)

(A) மற்றும் (B) ஆகியவை (t) நேரத்திற்குப்பின் A, B என்ற வினைப்பொருட்களின் செறிவுகள். A மற்றும் Bயின் ஆரம்ப செறிவு சமம். இதனை a மோல்/லிட்டர் எனக்கொள்வோம். t நேரத்தில் A-ன் x மோல்/லிட்டரும், B-ன் x மோல்/லிட்டரும் வினைப்படுவதாக இருக்கட்டும். எனவே, t நேரத்திற்குப்பின் எஞ்சியுள்ள A மற்றும் B-ன் செறிவு (a-x) ஆகும்.

$$\therefore \frac{dx}{dt} = K[a-x][a-x] = K[a-x]^2$$

மாற்றியமைத்தால்

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = Kdt$$

தொகைக்கெழு செய்தால்,

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = K \int dt$$

$$\frac{1}{(a-x)} = Kt + C \quad \dots\dots\dots (1)$$

C தொகைக்கெழு மாறிலி, இதன் மதிப்பு கீழ்க்கண்டவாறு பெறப்படுகிறது. வினையின் துவக்கத்தில் $t=0$ வினைப்பட்ட பொருளின் அளவு $x=0$ இம்மதிப்புகளை சமன்பாடு (1)ல் பதிலிட்டால்,

$$\frac{1}{(a-0)} = K \times 0 + C$$

$$\therefore C = \frac{1}{a}$$

Cயின் மதிப்பை (1)ல் பதிலிட்டால் பெறப்படுவது.

$$\frac{1}{(a-x)} = Kt + \frac{1}{a}$$

$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = Kt$$

அல்லது

$$Kt = \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = \frac{a - (a-x)}{a(a-x)}$$

$$Kt = \frac{x}{a(a-x)}$$

$$K = \frac{x}{at(a-x)} \dots\dots\dots (2)$$

இச்சமன்பாடு இரண்டாம்வகை வினைக்கான வேகச் சமன்பாடு ஆகும்.

(ii) $2A \rightarrow$ வினைபொருட்கள் என்ற இரண்டாம்வகை வினைக்கான தொகைக்கெழு செய்யப்பட்ட வேகச்சமன்பாடு மேலே தரப்பட்ட (2)ம் சமன்பாடு போன்றே அமையும்.

A யின் செறிவு a மோல்/லிட்டர் என்போம். t நேரத்தில் x மோல்/லிட்டர் வினைப்பட்டால், எஞ்சியுள்ள A யின் செறிவு $(a-x)$ ஆகும். எனவே,

$$\frac{dx}{dt} = K[a-x]^2$$

வருவித்தலின் ஏனைய படிகளும், முடிவான சமன்பாடும் மேலே தரப்பட்டது போன்றே அமையும்.

ஆ) வெவ்வேறு செறிவுகள் கொண்ட இரு வினைபொருட்கள் வினையில் ஈடுபடுதல்

$A + B \rightarrow$ வினைபொருட்கள் என்ற வினையைக் கருதுவோம். இவ்வினைக்கான வேகச் சமன்பாடு

$$\frac{dx}{dt} = K[A][B]$$

Aன் ஆரம்பச்செறிவு a மோல்/லிட்டராகவும், Bயின் ஆரம்பச்செறிவு b மோல்/லிட்டராகவும் இருக்கட்டும். t நேரத்தில் வினைப்பட்ட A மற்றும் Bன் செறிவு x மோல்/லிட்டர். எனவே t நேரத்திற்குப்பின் A ன் செறிவு $(a-x)$ மோல்/லிட்டர் ஆகவும், Bன் செறிவு $(b-x)$ மோல்/லிட்டர் ஆகவும் இருக்கும்.

$$\therefore \frac{dx}{dt} = K[a-x][b-x]$$

மேற்கண்ட சமன்பாட்டை மாற்றியமைத்தால்,

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = Kdt.$$

இதனைத் தொகைக்கெழு செய்தால்,

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = K \int dt$$

$$\frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{(a-b)} = Kt + C \quad \dots\dots\dots (1)$$

- C தொகைக்கெழு மாறிலி. வினையின் துவக்கத்தில் $t=0$ ஆக இருக்கும்பொழுது $x=0$ என்ற உண்மையைப் பயன்படுத்தி, Cன் மதிப்பு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. t மற்றும் x ன் மேற்கண்ட மதிப்புகளை (1)ல் பதிலிட,

$$\frac{\ln a - \ln b}{(a-b)} = C$$

C-ன் மேற்கண்ட மதிப்பை (1)ல் பதிலிட்டால்,

$$\frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{(a-b)} = Kt + \frac{\ln a - \ln b}{(a-b)}$$

$$\frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{(a-b)} - \frac{\ln a - \ln b}{(a-b)} = Kt$$

$$\frac{\ln(a-x) - \ln(b-x) - \ln a + \ln b}{(a-b)} = Kt$$

$$\frac{\ln(a-x) - \ln(b-x) + \ln b - \ln a}{(a-b)} = Kt$$

$$\frac{\ln \frac{a-x}{b-x} + \ln \frac{b}{a}}{(a-b)} = Kt$$

$$\frac{\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}}{(a-b)} = Kt$$

$$Kt = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$K = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$\text{அல்லது } K = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \dots\dots\dots (2)$$

இதுவே வெவ்வேறு செறிவுகள் கொண்ட இருவினைப்பொருட்கள் வினையில் ஈடுபடுகையில், வினைக்கான வேகச்சமன்பாடாகும்.

இரண்டாம்வகை வினைகளின் தனிப்பண்புகள்

1) வினையின் வினைவேகம் இரண்டு செறிவு உறுப்புகளைப் பொறுத்து உள்ளது.

2) வேகச் சமன்பாட்டில் காணப்படும் செறிவு உறுப்புகளின் அடுக்குகளின் கூட்டுத் தொகை இரண்டு.

3) வினைவேக மாறிலி K ன் அலகு : மேலே தருவிக்கப்பட்ட இரண்டாம் வகை வினைக்கான தொகைக்கெழு வேகச் சமன்பாடுகள் இரண்டினையும் நோக்கினால் கீழ்ப்பகுதியில் t-உடன் ஒரு அதிகப்படியான செறிவுத் தொடர் இருப்பதை அறியலாம். எனவே, Kன் அலகு லிட்டர் மோல்⁻¹ x விநாடி⁻¹ ஆகும். SI அலகில் இது டெ.மீ³ மோல்⁻¹ விநாடி⁻¹ என்று குறிக்கப்படுகிறது.

4) பாதி மாற்றத்திற்குத் தேவையான நேரம் ($t_{1/2}$)

இரண்டாம்வகை வினைக்கான வேகச்சமன்பாடு,

$$K = \frac{1}{at(a-x)}$$

$t_{1/2}$ நேரத்தில் x ன் மதிப்பு $a/2$ ஆகும். இதனை மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் பதிலிட்டால்,

$$K = \frac{a/2}{t_{1/2} a(a-a/2)} = \frac{a/2}{t_{1/2} a(a/2)} = \frac{1}{t_{1/2} a}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{Ka}$$

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a}$$

எனவே, இரண்டாம்வகை வினைக்கான பாதிமாற்றத்திற்கான நேரம், வினைபடுபொருளின் ஆரம்பச் செறிவுடன் எதிர்விகிதத் தொடர்புடையது.

எடுத்துக்காட்டுகள்

அ) வாயுநிலை வினைகள்

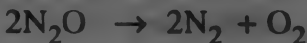
1. அசிடால்டிஹைடின் வெப்பச்சிதைவு.



2. 100°C -ல் ஒஸோன் ஆக்ஸிஜனாக மாற்றமடைதல்

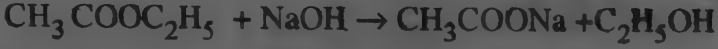


3. நைட்ரஸ் ஆக்ஸைடு வெப்பத்தால் சிதைதல்.

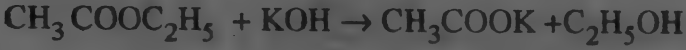


ஆ) கரைசலில் வினை

எஸ்டரின் நீராற்பகுப்பினை (சோப்பாக்குதல் வினை)



எஸ்டரைக் காரக்கரைசல் கொண்டு நீராற்பகுத்தல் அல்லது சோப்பு ஆக்குதல் வினை



மேற்கண்ட வினையின் வேகமானது எஸ்டர் மற்றும் காரத்தின் செறிவுகளைச் சார்ந்துள்ளதால் இது ஓர் இரண்டாம் வகை வினையாகும். குறிப்பிட்ட கால இடைவெளிகளில் தரம் பார்த்தல் மூலம் காரத்தின் செறிவு நிர்ணயிக்கப்பட்டு அதன்மூலம் எஸ்டரின் செறிவு கணக்கிடப்படுகிறது.

ஒத்த செறிவுள்ள காரக்கரைசலும், எஸ்டரும் ஒன்றோடொன்று கலக்கப்படுகின்றன. கலந்தவுடன் வினைக் கலவையில் 5 மி.லி பிப்பெட் செய்யப்பட்டு, கூம்புக்குடுவையில் உள்ள திறன் தெரிந்த அதிகப்படியான அமிலத்துடன் சேர்க்கப்படுகிறது. கலவையிலுள்ள காரத்தை நடுநிலையாக்கப் பயன்படும் அமிலம் தவிர, எஞ்சிய அமிலத்தின் அளவு, ஒரு திறன் தெரிந்த காரக்கரைசலுடன் தரம் பார்ப்பதன் மூலம் அறியப்படுகிறது.

5 மி.லி வினைக்கலவையில் உள்ள காரத்தின் செறிவு = நடு நிலையாக்கப்பயன்பட்ட அமிலத்தின் அளவு = அமிலத்தின் மொத்த கனஅளவு - எஞ்சிய அமிலத்தின் கனஅளவு. எனவே, நடுநிலையாக்கப் பயன்பட்ட அமிலத்தின் அளவு என்பது காரம் மற்றும் எஸ்டரின் ஆரம்பச் செறிவான a ஐக் குறிக்கும்.

சீரான கால இடைவெளிகளில் மேற்கண்ட தரம்பார்த்தல் நிகழ்த்தப்பட்டு, ஒவ்வொரு நேரத்திலும் பயன்பட்ட அமிலத்தின் அளவு அறியப்படுகிறது. இது $(a-x)$ மதிப்பினைக் குறிக்கிறது. இரண்டாம்வகை வினைக்கான வேகச்சமன்பாட்டில் இம்மதிப்புகள் பதிலிடப்பட்டு K மதிப்புகள் கணக்கிடப்படுகின்றன.

$$K = \frac{x}{at(a-x)}$$

K மதிப்புகள் மாறிலியாகப் பெறப்படுவதால் சோப்பாக்குதல் வினை ஓர் இரண்டாம்வகை வினையாகும்.

கணக்கு

ஒரு மோல்/லிட்டர் செறிவுள்ள எத்தில் அசிடேட் ஒரு மோல்/லிட்டர் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கொண்டு நீராற்பகுக்கப்படுகிறது. பல்வேறு நேர இடைவெளிகளில் காரத்தை நடுநிலையாக்கத் தேவைப்பட்ட அமிலத்தின் கனஅளவுகள் தரப்பட்டுள்ளன. இவ்வினை இரண்டாம் வகை வினை என்பதனை நிரூபிக்க.

நேரம் (நிமிடம்)	0	4	6	10	14	20
பயன்பட்ட அமிலத்தின் கனஅளவு (மி.லி)	8.04	5.3	4.53	3.5	2.78	2.22

$$a = 8.04$$

அ) $t = 4$ என்ற நேரத்தில் $(a-x) = 5.3$ $\therefore x = 2.74$

$$K = \frac{x}{at(a-x)} = \frac{2.74}{8.04 \times 4 \times 5.3} = 0.01607 \text{ லிட்டர் மோல்}^{-1} \text{ நிமிடம்}^{-1}$$

ஆ) $t = 6$ என்ற நேரத்தில் $(a-x) = 4.53$ $\therefore x = 3.51$

$$K = \frac{3.51}{8.04 \times 6 \times 4.53} = 0.01606 \text{ லிட்டர் மோல்}^{-1} \text{ நிமிடம்}^{-1}$$

இ) $t = 10$ என்ற நேரத்தில் $(a-x) = 3.5$ $\therefore x = 4.54$

$$K = \frac{4.54}{8.04 \times 10 \times 3.5} = 0.01614 \text{ லிட்டர் மோல்}^{-1} \text{ நிமிடம்}^{-1}$$

ஈ) $t = 14$ என்ற நேரத்தில் $(a-x) = 2.78 \% x = 5.26$

$$K = \frac{5.26}{8.04 \times 14 \times 2.78} = 0.01681 \text{ லிட்டர் மோல்}^{-1} \text{ நிமிடம்}^{-1}$$

உ) $t = 20$ என்ற நேரத்தில் $(a-x) = 2.22 \% x = 5.82$

$$K = \frac{5.82}{8.04 \times 20 \times 2.22} = 0.01630 \text{ லிட்டர் மோல்}^{-1} \text{ நிமிடம்}^{-1}$$

மேற்கண்ட K மதிப்புகள் அனைத்தும் ஏறக்குறைய ஒத்திருப்பதால், வினை இரண்டாம் வகையைச் சேர்ந்தது என அறியப்படுகிறது.

மூன்றாம் வகை வினைகள்

மூன்றாம் வகை வினையில், வினைவேகம் மூன்று செறிவு உறுப்புகளைப் பொறுத்திருக்கிறது. கீழ்க்கண்ட மூன்று வினைகளை இதற்கு எடுத்துக்காட்டுகளாகக் கூறலாம்.

$2A \rightarrow$ வினைபொருள்கள்

$2A + B \rightarrow$ வினைபொருள்கள்

$A + B + C \rightarrow$ வினைபொருள்கள்

ஒத்த செறிவுள்ள வினைபொருட்களைக் கொண்ட மூன்றாம்வகை வினையின் வினைவேக மாறிலிக்கான கோவையைத் தருவித்தல்

$A + B + C \rightarrow$ வினைபொருட்கள்

என்ற வினைக்கான வேகச்சமன்பாடு வருமாறு :

$$\frac{dx}{dt} = K[A][B][C]$$

-K வினைவேக மாறிலி

[A] [B] [C] என்பவை t நேரத்திற்குப்பின் A, B, C ஆகிய வினைபடுபொருட்களின் செறிவுகள். A, B, C ஆகியவற்றின் ஆரம்பச்செறிவு a மோல்/லிட்டர் ஆக இருக்கட்டும். t நேரத்தில், ஒவ்வொரு வினைபடுபொருளும், x மோல்/லிட்டர் என்ற அளவில் வினைப்படுவதாகக் கொள்வோம். t நேரத்திற்குப்பின் A, B, C யின் எஞ்சியுள்ள செறிவுகள் $(a-x)$

$$\frac{dx}{dt} = K[a-x]^3$$

$$\frac{dx}{[a-x]^3} = K dt$$

இதனைத் தொகைக்கெழு செய்தால்,

$$\int \frac{dx}{[a-x]^3} = K \int dt$$

$$\frac{1}{2[a-x]^2} = Kt + C \quad \dots\dots\dots (1)$$

$t = 0$ ஆக இருக்கும்போது, $x = 0$ என்ற நிபந்தனையைப் பயன்படுத்தி C யின் மதிப்பு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

$$\frac{1}{2[a-0]^2} = K \times 0 + C \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$C = \frac{1}{2a^2}$$

C யின் மேற்கண்ட மதிப்பைச் சமன்பாடு (1)ல் பதிலிட்டால்

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = Kt + \frac{1}{2a^2}$$

$$Kt = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$$

$$Kt = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

$$K = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \dots \dots \dots (2)$$

மேற்கண்ட சமன்பாட்டை மேலும் சுருக்கி எளிமைப்படுத்தினால் கிடைப்பது

$$K = \frac{1}{2t} \times \frac{x(2a-x)}{a^2(a-x)^2} \dots \dots \dots (3)$$

ஒத்த செறிவினைக் கொண்ட 3. வினைபடுபொருட்கள் வினைப்படும்போது (2) மற்றும் (3) என்ற சமன்பாடுகள் மூன்றாம்வகை வினைவேக மாறிலிக்கான தொகைக்கெழு செய்யப்பட்ட சமன்பாடுகள் ஆகும்.

மூன்றாம் வகை வினையின் சிறப்பியல்புகள்

1) வினைவேகம் மூன்று செறிவு உறுப்புகளைப் பொறுத்தது.

2) -K ன் அலகு : மேற்கண்ட சமன்பாடு (3)ன் படி,

$$K = \frac{1}{\text{விநாடி}} \times \frac{\text{மோல்/லிட்டர்} \times \text{மோல்/லிட்டர்}}{(\text{மோல் / லிட்டர்})^2 (\text{மோல் / லிட்டர்})^2}$$

$$= \frac{1}{\text{விநாடி}} \times \frac{1}{(\text{மோல் / லிட்டர்})^2}$$

$$= \frac{1}{\text{விநாடி}} \times \frac{1}{(\text{மோல் / லிட்டர்})^2}$$

$$K = \text{லிட்டர்}^2 \text{ மோல்}^{-2} \text{ விநாடி}^{-1}$$

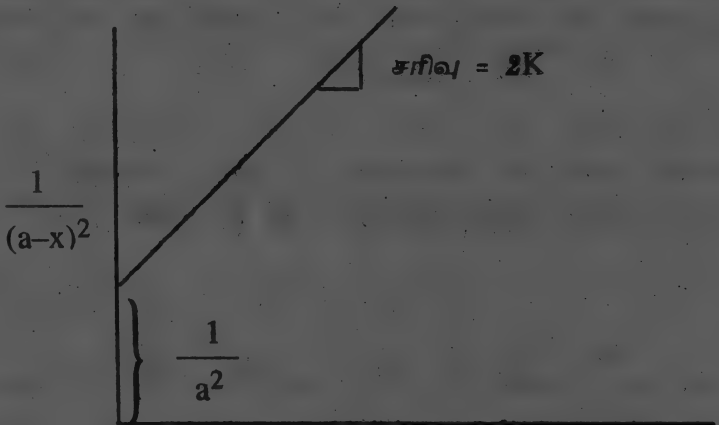
3) Kன் மதிப்பினை வரைபடம் மூலம் காணுதல்

மூன்றாம்வகை வினை வேகமாறிலிக்கான கோர்வை.

$$K = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

$$2Kt = \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}$$

$$\frac{1}{(a-x)^2} = 2Kt + \frac{1}{a^2}$$



மேற்கண்ட சமன்பாட்டின்படி $2K$ மற்றும் $\frac{1}{a^2}$ மாறிலிகளானதால்

$1/(a-x)^2$ மதிப்புகளை t க்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்தால் நேர்கோடு கிடைக்கிறது. இது நேர்சரிவு கொண்டது. சரிவின் மதிப்பு = $2K$. குறுக்கு வெட்டின் மதிப்பு $1/a^2$ எனவே, சரிவிலிருந்து K ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

4) பாதி மாற்றத்திற்குத் தேவையான நேரம்

$$K = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

$$t = \frac{1}{2K} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

பாதிச்சிதைவு நேரம் $t_{1/2}$ ல் x ன் மதிப்பு $a/2$ ஆகும். இதனை மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டால்.

$$t_{1/2} = \frac{1}{2K} \left[\frac{1}{(a-a/2)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2K} \left[\frac{1}{(a/2)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = \frac{1}{2K} \left[\frac{4}{a^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

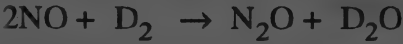
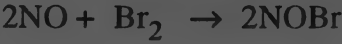
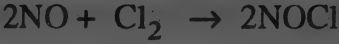
$$t_{1/2} = \frac{1}{2K} \left(\frac{3}{a^2} \right) = \frac{3}{2K} \times \frac{1}{a^2}$$

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a^2}$$

எனவே, மூன்றாம்வகை வினையின் பாதிமாற்றத்திற்காவே நேரம், வினைபடுபொருட்களின் ஆரம்பச்செறிவின் இருமடிக்கு எதிர்வி கிதத்தில் இருக்கும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

மிகச்சில ஒருபடித்தான வாயுநிலை வினைகளே மூன்றாம்வகை வினைகளாக அறியப்பட்டுள்ளன. இவை அனைத்திலும் நைட்ரிக்ஆக்ஸைடு ஒரு வினைபடு பொருளாகும்.



மேற்கண்ட அனைத்து வினைகளிலும் வினையின்போது பருமனளவு குறைகிறது. எனவே, வெவ்வேறு கால இடைவெளிகளில், வாயுக் கலவையின் அழுத்தத்தை அளப்பதன் மூலம் வினைவேகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

பெரிக் குளோரைடு சேர்மம் ஸ்டேனஸ் குளோரைடால் ஒடுக்கப்படும் வினை மூன்றாம் வகையைச் சேர்ந்தது என்பதை நோயஸ் (NOYES) என்பவர் தமது ஆய்வுகளின் மூலம் அறிந்தார்.



சமஅளவிலான பெரிக்குளோரைடு, ஸ்டேனஸ் குளோரைடு ஆகியவற்றின் கரைசல்கள் கலக்கப்பட்டு இக்கலவை மாறா வெப்பநிலைத் தொட்டியில் வைக்கப்படுகிறது. சீரான கால இடைவெளிகளில் குறிப்பிட்ட பருமனளவுள்ள கலவையை எடுத்து, அதிலுள்ள அதிகப்படியான ஸ்டேனஸ் குளோரைடை நீக்குவதற்குச்

சிறிது மெர்க்குரிக் குளோரைடு சேர்க்கப்படுகிறது. இக்கரைசல் திறன் தெரிந்த பொட்டாசியம் டை குரோமேட் கரைசலுக்கெதிராகத் தரம் பார்க்கப்பட்டு, கரைசலில் உள்ள Fe^{+2} அயனியின் செறிவு அறியப்படுகிறது. இத்தரம் பார்த்தல் அளவீடு குறிப்பிட்ட நேரத்தில் ஒடுக்கப்பட்ட Fe^{+3} -ன் செறிவு அதாவது x மதிப்பைத் தருகிறது. வினை முற்றுப் பெற்றபின் கிடைக்கும் தரம்பார்த்தல் அளவீடு, கரைசலில் உள்ள Fe^{+2} ன் மொத்தச் செறிவு அல்லது Fe^{+3} -ன் ஆரம்ப செறிவான x_0 ஐக் குறிக்கிறது. இந்த அளவீடுகளை மூன்றாம்வகை வினைக்கான வேகச் சமன்பாட்டில் பதிலிட்டுப் பெறப்படும் K மதிப்புகள் மாறிலியாக உள்ளன.

பூஜ்ய வகை வினைகள்

ஒரு வினையின் வேகம் வினைபடுபொருளின் செறிவைச் சார்ந்திராவிட்டால், அவ்வினை பூஜ்யவகை வினையாகும்.

வேகமாறிலியை வருவித்தல்

$A \rightarrow$ வினைபொருட்கள்

இவ்வினை பூஜ்யவகை வினையானதால், வினைவேகம் A -ன் செறிவைச் சார்ந்திருப்பதில்லை. எனவே, வினைவேக சமன்பாடு வருமாறு :

$$\frac{dx}{dt} = K$$

K - வினைவேக மாறிலி

$$dx = Kdt$$

இதனைத் தொகைக்கெழு செய்தால்

$$\int dx = K \int dt$$

$$x = Kt + C \quad \dots \dots \dots (1)$$

C என்பது தொகையீட்டு மாறிலி. வினையின் துவக்கத்தில் $t = 0$ ஆக இருக்கும்போது $x = 0$ என்ற நிபந்தனையைப் பயன்படுத்தி C-யின் மதிப்பு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

$$O = K \times O + C$$

$$\text{எனவே } C = 0$$

இம்மதிப்பை (1) ல் பதிலிடப் பெறப்படுவது,

$$X = Kt$$

$$K = x/t$$

இதுவே, பூஜ்யவகை வினைக்கான வேகச்சமன்பாடாகும்.

பூஜ்யவகை வினையின் சிறப்பியல்புகள்

- 1) வினைவேகம் எந்த ஒரு செறிவு உறுப்பையும் பொறுத்ததல்ல.
- 2) வேகச்சமன்பாட்டில் காணப்படும் செறிவு உறுப்புகளின் அடுக்குகளின் கூட்டுத்தொகை பூஜ்யம்.
- 3) K ன் அலகு

$$K = \frac{x}{t} = \frac{\text{மோல் / லிட்டர்}}{\text{விநாடி}} = \text{மோல் லிட்டர்}^{-1} \text{ விநாடி}^{-1}$$

- 4) பாதி மாற்றத்திற்கான நேரம்

பாதிச்சிதைவு நேரம் $t_{1/2}$ ல் x ன் மதிப்பு $a/2$ ஆகும். இந்த மதிப்பை பூஜ்யவகை வினை வேகச் சமன்பாட்டில் பதிலிட்டால்,

$$K = \frac{a/2}{t_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{a}{2K}$$

$$\therefore t_{1/2} \propto a$$

எனவே பூஜ்யவகை வினையின் பாதிமாற்றத்திற்கான நேரம், ஆரம்பச் செறிவிற்கு நேர்விகிதத்தில் உள்ளது.

எடுத்துக்காட்டுகள்

1) ஹைடிரஜனும் குளோரினும் வினைப்பட்டு ஹைடிரஜன் குளோரைடைக் கொடுக்கும் ஒளி வேதிவினை.

2) தங்கத்தின் மேற்பரப்பில் ஹைடிரஜன் அயோடைடு சிதைவுறும் வினை.

3) என்ஸைம்களை வினைவேக மாற்றிகளாகக் கொண்ட சில வினைகள்.

பின்னப்படி வினைகள்

வினையின் வகை ஒரு முழு எண்ணாக இல்லாமல், பின்னமாக இருந்தால் அவ்வினை பின்னவகை வினையாகும். பலபடித்தான வினைகளில், திண்மத்தின் மேற்பரப்பில் வினைபடுபொருள்கள் மென்மையாகக் கவரப்பட்டிருந்தால் அது முதல்வகை வினையாகவும் வன்மையாகக் கவரப்பட்டிருந்தால் அது பூஜ்யவகை வினையாகவும் செயல்படுவது ஆய்வுகளின் மூலம் அறியப்பட்டது. மென்மையாகவோ, வன்மையாகவோ இல்லாமல் இடைப்பட்ட நிலையில் வினைபடுபொருட்கள், திண்மத்தின் மேற்பரப்பில் உறிஞ்சப் படுமானால் வினைவகை பூஜ்யத்திற்கும் ஒன்றுக்கும் இடைப்பட்டதாக அதாவது பின்னமாக இருக்குமென்பது தெளிவு. இந்த எதிர்பார்ப்புக்கு இணங்க, சில வினைகள் பின்னவகை வினைகளாக செயல்படுவது அறியப்பட்டுள்ளது.

எடுத்துக்காட்டுகள்

1) ஆண்டிமனியின் மேற்பரப்பில் ஸ்டிபின் சிதைவுறும் வினையின் வினைவகை 0.6

2) பாராஹைடிரஜன் ஆர்த்தோ ஹைடிரஜனாக மாறும் வினையின் வினை வகை 1.5

3) பாஸ்ஜீன் அல்லது கார்பனைல் குளோரைடு உருவாகும். மற்றும் சிதைவடையும் வினைகள் பின்னவகைவினைகள்



பாஸ்ஜீன் உருவாகும் வினையின் வினைவகை 2.5 இவ்வினைக்கான வினைவேக சமன்பாடு வருமாறு :

$$\frac{d(\text{COCl}_2)}{dt} = K(\text{Cl}_2)^{1.5} (\text{CO})^{1.0}$$

பாஸ்ஜீன் சிதைவடையும் வினையின் வினைவேக சமன்பாட்டின்படி இவ்வினையின் வினைவகை 1.5 என அறியப்பட்டுள்ளது.

$$-\frac{d(\text{COCl}_2)}{dt} = K(\text{Cl}_2)^{0.5} (\text{COCl}_2)^{1.0}$$

4) குளோரின் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஒஸோன் சிதைவடையும் வினையின் வினைவகை 1.5



வினையின் வினைவகை எண்ணை நிர்ணயிப்பதற்கான முறைகள்

1) தேர்வாய்வு முறை

இம்முறையில் வினையில் பங்குபெறும் வினைபடுபொருட்களின் ஆரம்பச்செறிவு (a) நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. வினை நடைபெறும் பொழுது பல்வேறு நேர இடைவெளிகளில் வினைபடுபொருட்களின் செறிவு (a-x) தீர்மானிக்கப்படுகிறது. இம்மதிப்புகள், வெவ்வேறு வினைவகை எண்களுக்குரிய வேகச் சமன்பாடுகளில் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன.

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad \text{முதல்வகை வினை}$$

$$K = \frac{x}{at(a-x)} \quad \text{இரண்டாம் வகை வினை}$$

$$K = \frac{1}{2t} \times \frac{x(2a-x)}{a^2(a-x)^2} \quad \text{மூன்றாம் வகை வினை}$$

எந்த வினைவகை எண்ணுக்குரிய சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்யப்படும்போது, வேகமாறிலிக்கான மதிப்புகள் மாறிலியாகக் கிடைக்கின்றனவோ, அதுவே அவ்வினைக்கான வினைவகை எண்ணாகும்.

மேற்கண்ட மூன்று சமன்பாடுகளிலும் வேகமாறிலியின் மதிப்பு மாறிலியாகப் பெறப்படாவிடில், வினை பூஜ்ய வகையாகவோ பின்ன வகையாகவோ இருக்கலாம்.

2) பாதிச்சிதைவு முறை

ஒரு வினையின் பாதிமாற்றத்திற்கான நேரம் $t_{1/2}$ என்பது அது முதல்வகை வினையானால், வினைபடுபொருளின் ஆரம்பச் செறிவான a -ஐப் பொறுத்து அமைவதில்லை. இரண்டாம்வகை வினையானால் a க்கு எதிர்விகிதத்திலும், மூன்றாம்வகை வினையானால் a -ன் இருமடிக்கு எதிர்விகிதத்திலும் உள்ளது. எனவே, பொதுவாக எந்த ஒரு வினைக்கும்,

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}} \quad (n \text{ வினைவகை எண்})$$

ஒரு வினையின் வகை எண்ணைத் தீர்மானிப்பதற்கு அவ்வினையின் ஆரம்பச் செறிவுகள் a_1 மற்றும், a_2 ஆக இருக்கும் போது, வினையின் பாதிச் சிதைவு நேரங்களான t_1 மற்றும் t_2 தீர்மானிக்கப்படுகின்றன.

$$t_1 \propto \frac{1}{a^{n-1}} \dots\dots\dots (1)$$

$$t_2 \propto \frac{1}{a^{n-1}} \dots\dots\dots (2)$$

$$1 \div 2 \rightarrow \frac{t_1}{t_2} = \frac{a_2^{n-1}}{a_1^{n-1}} = \left[\frac{a_2}{a_1} \right]^{n-1}$$

மேற்கண்ட சமன்பாட்டின் மடக்கை எடுத்தால்,

$$\log \frac{t_1}{t_2} = (n-1) \log \frac{a_2}{a_1}$$

$$\frac{\log \frac{t_1}{t_2}}{\log \frac{a_2}{a_1}} = (n-1)$$

$$\frac{\log t_1 - \log t_2}{\log a_2 - \log a_1} = (n-1)$$

$$\therefore n = 1 + \frac{\log t_1 - \log t_2}{\log a_2 - \log a_1}$$

$-a_1, a_2, t_1, t_2$ ஆகிய மதிப்புகள் தெரியுமாதலால், வினைவகை எண் n -ஐக் கணக்கிடலாம்.

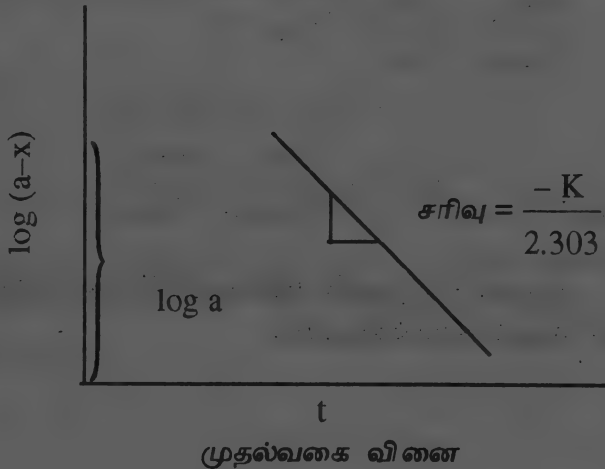
3) வரைபட முறை

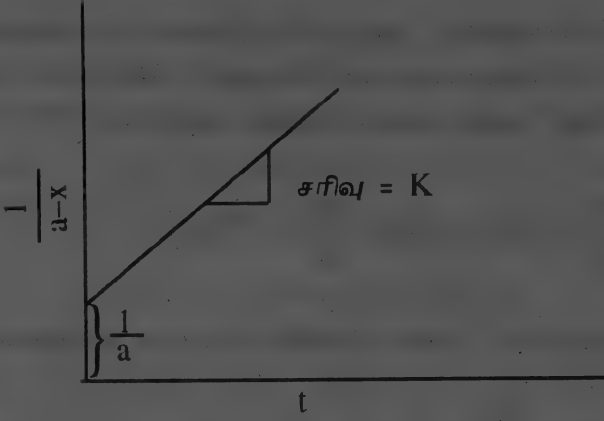
இம்முறையில் வெவ்வேறு நேர இடைவெளிகளில் வினைபடுபொருளின் செறிவுகளை $(a - x)$ அளந்து, அவற்றை நேரத்திற்கெதிராக (t) வரைபடம் வரைந்து வினைவகை எண் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

முன்னர் கூறியபடி, முதல்வகை வினைக்கு $\log (a-x)$ மதிப்புகளை t க்கு எதிராக வரைபடம் வரையும்போது, எதிர் சரிவு கொண்ட நேர்கோடு கிடைக்கிறது. சரிவின் மதிப்பு $\frac{-K}{2.303}$ இதிலிருந்து K -ன் மதிப்பினைக் கணக்கிடலாம்.

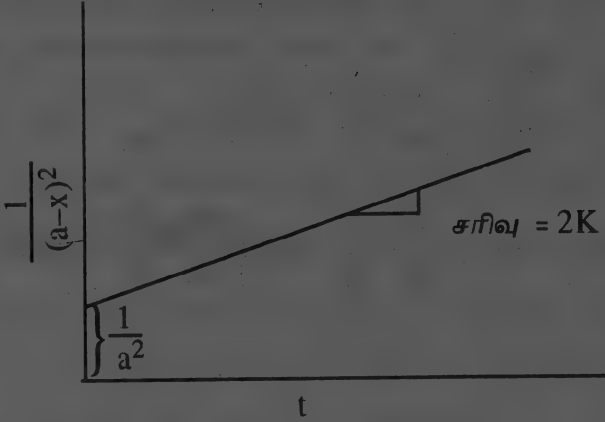
இரண்டாம்வகை வினையானால் $\frac{1}{a-x}$ மதிப்புகளை t க்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்தால், நேர்சரிவு கொண்ட நேர்கோட்டினைப் பெறலாம். சரிவின் மதிப்பு K ஆகும்.

மூன்றாம்வகை வினைக்கு $\frac{1}{(a-x)^2}$ மதிப்புகளை t க்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்தால், நேர்சரிவு கொண்ட நேர்கோடு கிடைக்கிறது. சரிவின் மதிப்பு $2K$ ஆகும்.





இரண்டாம்வகை வினை



மூன்றாம்வகை வினை

4) வான்ட் ஹாஃபின் வகைக்கெழு முறை

வகை எண் 'n'- ஐக் கொண்டு ஒரு வினையின் வகைக்கெழு வினைவேகச் சமன்பாடு பின்வருமாறு :

$$\frac{-dc}{dt} = Kc^n$$

c வினைபடுபொருளின் செறிவு.

வினைவகையை நிர்ணயிக்க வேண்டிய வினைக்கான

வினைபடுபொருளின் ஆரம்பச்செறிவுகள் C_1 மற்றும் C_2 என்று கொண்டு இருவேறு ஆய்வுகள் நிகழ்த்தப்படுகின்றன. இவற்றுக்கான வகைக்கெழு வேகச் சமன்பாடுகள் வருமாறு :

$$\frac{-dc_1}{dt} = Kc_1^n \text{ மற்றும் } \frac{-dc_2}{dt} = Kc_2^n$$

மேற்கண்ட சமன்பாடுகளின் மடக்கை எடுத்தால்,

$$\log \frac{-dc_1}{dt} = \log K + n \log c_1 \dots\dots\dots (1)$$

$$\log \frac{-dc_2}{dt} = \log K + n \log c_2 \dots\dots\dots (2)$$

$$(1) - (2) \rightarrow \log \left[\frac{-dc_1}{dt} \right] - \log \left[\frac{-dc_2}{dt} \right] = n (\log c_1 - \log c_2)$$

$$n = \frac{\log \left[\frac{-dc_1}{dt} \right] - \log \left[\frac{-dc_2}{dt} \right]}{\log c_1 - \log c_2}$$

செறிவு (C) மதிப்புகளை, நேரம் t க்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்து, வரைபடத்தின் சரிவிலிருந்து dc/dt மதிப்புகளைக் கண்டறியலாம். C_1 மற்றும் C_2 என்ற வெவ்வேறு செறிவுகளுக்கான dc_1/dt மற்றும் dc_2/dt மதிப்புகளை மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்து, n-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

5) ஆஸ்ட்வால்டின் தனிப்படுத்தும் முறை

பெருமளவில் எடுத்துக் கொள்ளப்படும் வினைபடுபொருளால் வினைவேகம் பாதிக்கப்படுவதில்லை என்ற உண்மையின் அடிப்படையில் இம்முறை அமைந்துள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக,



என்ற வினையின் வகை எண்ணை நிர்ணயிப்பதற்கான முறை பின்வருமாறு: முதலில் B மற்றும் C அதிக அளவிலும், A குறைந்த செறிவிலும் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டு முன்கூறிய ஏதேனும் ஒரு முறை மூலம் வினைவகை எண் (nA) தீர்மானிக்கப்படுகிறது.

பின் A, C ஆகியவற்றைப் பெருமளவிலும் B குறைந்த அளவிலும் எடுத்துக் கொண்டு Bஐச் சார்ந்த வினைவகை எண் nB தீர்மானிக்கப்படுகிறது.

இறுதியாக A, B அதிக அளவிலும் C குறைந்த அளவிலும் கொண்டு C ஐச் சார்ந்த வினைவகை எண் nC அறியப்படுகிறது.

வினையின் மொத்தவினை வகை எண்

$$= nA + nB + nC.$$

$2\text{CH}_3\text{COOAg} + \text{HCOONa} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2$
என்ற வினையில் சில்வர் அசிட்டேட்டைச் சிறிய அளவிலும், சோடியம் ஃபார்மேட்டைப் பெருமளவிலும் எடுத்துக் கொண்டு வினைவகை எண் 2 எனத் தீர்மானிக்கப்பட்டது. சோடியம் ஃபார்மேட்டை சிறிதளவிலும், சில்வர் அசிட்டேட்டை அதிக அளவிலும் கொண்டு தீர்மானிக்கப்பட்ட வகைஎண் 1. எனவே, மொத்த வினைவகை எண் 3 ஆகும்.

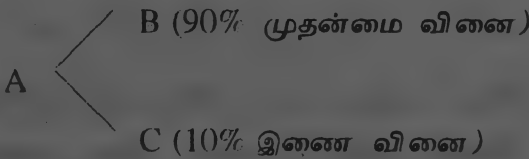
சிக்கலான வினைகள்

மேலே குறிப்பிட்ட முறைகளின் வாயிலாக எளிய மற்றும் நேரடியான வினைகளின் வகை எண்களை மட்டுமே நிர்ணயிக்க இயலும். ஆனால் பல வேதிவினைகள் சிக்கலானவை. முதன்மை வினைகளுடன் உடன் நிகழும் பல்வேறு வினைகளால் சிக்கலான வினைகள் தோற்றுவிக்கப்படுகின்றன. எனவே, வேதிச் செயல்முறை ஒன்றினைப்பிரிந்து கொண்டு, அச்செயல் முறை மொத்தத்திற்குமான வேகச் சமன்பாட்டினை நிறுவ முற்படுகையில் பக்க விளைபொருள்களையோ, இறுதி விளைபொருள்களையோ தொடுக்கக் கூடிய ஒவ்வொரு படியின் வினைவேகவியலையும் கருத்தில் கொள்ளவேண்டும்!

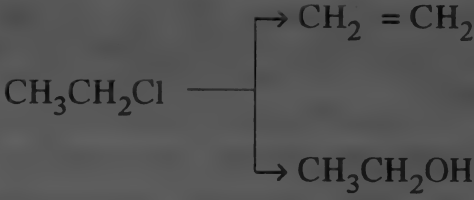
முதன்மை வினைகளுடன் நிகழும் உடன் வினைகளில் கீழ்க்கண்ட மூன்று வகைகள் முக்கியமானவை.

1) இணைவினைகள்

வினைபடுபொருள் ஒரே சமயத்தில் ஒன்றையொன்று சாராத ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட வினைகளில் ஈடுபட்டு, வெவ்வேறு விளைபொருட்களைத் தருகிறது. பெரும்பகுதி வினைபடுபொருள் பங்கேற்கும் வினை முதன்மைவினை எனப்படும். சிறிதளவு வினைபடுபொருள் பங்கேற்கும்வினை இணைவினை அல்லது பக்கவினையாகும்.



(எ.கா) எத்தில் குளோரைடை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் வினைப்படுத்தும்பொழுது எத்திலீன் முதன்மை விளைபொருளாகவும், எத்தில் ஆல்கஹால் துணை விளைபொருளாகவும் பெறப்படுகின்றன.



மாறாக, எத்தில் குளோரைடு, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடின் நீர்க்கரைசலுடன் வினைப்படும்போது, எத்தில் ஆல்கஹால் முதன்மை விளைபொருளாகவும், எத்திலீன் இணைவினை பொருளாகவும் கிடைக்கின்றன.

இவ்வினைகளுக்கான வினைவேகவியல் தரவுகளை ஆராயும்பொழுது நிகழும் அனைத்து வினைகளையும் கருத்தில் கொள்ளவேண்டும். நமக்குத் தேவையான விளைபொருட்களைப் பெற்றிட வெப்பநிலை, அழுத்தம் போன்றவற்றைக் கட்டுக்குள் வைத்திருக்க வேண்டும். அல்லது தக்கவினைவேகமாற்றிகளைப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

2) தொடர் வினைகள் அல்லது அடுத்தடுத்து நிகழும் வினைகள்

வினைபடுபொருள் இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட படிகளில் வினைப்பட்டு, விளைபொருளைத்தரும் வினைகள் அடுத்தடுத்து நிகழும் வினைகள் எனப்படும்.

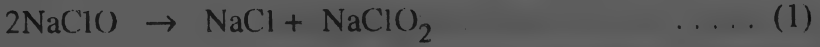
ஒவ்வொரு கட்டத்தில் நிகழும் வினைக்கும், வெவ்வேறான வினைவேகமும், வேகமாறிலியும் உண்டு. மிகக் குறைந்த வேகத்துடன் நிகழும் வினை, மொத்த வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு 1

காரக்கரைசலில் சோடியம் ஹைபோகுளோரைட்டு சிதைவடையும் வினைக்கான சமன்பாடு வருமாறு :

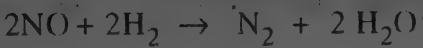
$3\text{NaClO} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{NaClO}_3$ சமன்பாட்டை நோக்கும்போது, வினைவகை மூன்றாகத் தோன்றினாலும், உண்மையில் இவ்வினை

இரண்டாம்வகை என அறியப்பட்டுள்ளது. வினை அடுத்தடுத்த இருபடிகளில் நிகழ்கிறது என்று கொண்டால் மட்டுமே மேற்கண்ட உண்மையை விளக்க இயலும்.

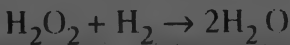
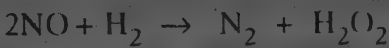


வினைப்படி (2) முதலாவதைக் காட்டிலும் 25 மடங்கு வேகத்துடன் நிகழ்கிறது. குறைந்த வேகம் கொண்ட வினைப்படி (1) மொத்த வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியாகும். எனவே, வினை இரண்டாம் வகை வேகவியலைப் பின்பற்றுகிறது என சோதனை மூலம் அறியப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு 2.



நைட்ரிக் ஆக்ஸைடுக்கும் ஹைடிரஜனுக்கும் இடையான இவ்வினை மூன்றாம்வகை வினையென வேகவியல் ஆயவுகள் காட்டுகின்றன. இவ்வுண்மையை விளக்குவதற்காகக் கூறப்பட்ட வினைவழியின்படி, வினை அடுத்தடுத்த இருபடிகளில் நிகழ்கிறது.



குறைந்தவேகம் கொண்ட முதல்படி வினைவேகத்தை நிர்ணயிப்பதால், வினை மூன்றாம்வகை வேகவியலைப் பின்பற்றுகிறது.

3) மீள்வினைகள் அல்லது எதிர்வினைகள்

ஒரு வினையின் விளைபொருட்கள் இணைந்து வினைபடுபொருட்களைத் தரவல்ல வினைகள் எதிர்வினைகள் அல்லது மீள்வினைகள் எனப்படும். இவற்றில் முன்னோக்கு வினையும், பின்னோக்கு வினையும் ஒரே நேரத்தில் நிகழ்கின்றன.

இருவினைகளும் தத்தம் குறிப்பிட்ட வேகத்தில் நிகழ்வதால், இவ்வேகங்களுக்கிடையேயான வேறுபாடு, மொத்த வினையின் வேகமாகக் கொள்ளப்படுகிறது. வினையின் சூழ்நிலைகளைக் கட்டுப்படுத்துவதன் மூலம், முன்னோக்கு வினையை மிகுதியாய் நிகழ்த்தி, விளைபொருளை அதிக அளவில் பெறலாம்.

எடுத்துக்காட்டு

அ) குளுகோசின் மியூட்டா சுழற்சி

ஆ) அம்மோனியம் தயோசல்பேட் யூரியாவாக மாறும் வினை.

வினைவேகவியல் ஆய்வுகளில் பரிசோதனை முறைகள்

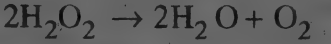
வினைவேகவியல் ஆய்வுகளில் தகுந்த பரிசோதனை முறைகளைப் பயன்படுத்த வேண்டியது அவசியமாகும். இம்முறைகளின் வாயிலாகவே, வெவ்வேறு கால இடைவெளிகளில், வினைப்பொருட்களின் செறிவையறிந்து, வினை வேகத்தை நாம் அளவிட இயலும். இத்தகைய பரிசோதனை முறைகள் இருவகையானவை. அவை வேதிமுறைகள், இயற்பியல் முறைகள் ஆகியன.

வேதிமுறைகளில் பருமனறிபகுப்பாய்வு அல்லது எடையறிபகுப்பாய்வின் மூலம் வினைப்பொருள் அல்லது விளைபொருட்களின் செறிவு அளவிடப்படுகிறது. வேதிமுறைகளைவிட இயற்பியல் முறைகள் எளிதானவையாகும். இம்முறைகளில் வினை நடைபெறும் பொழுதுவினைக் கலவையின் இயற்பியல் பண்புகளில் ஏற்படும் மாறுபாடு அளவிடப்படுகிறது. கனஅளவீடு, அழுத்த அளவீடு, பொலாரி மீட்டர் முறை, நிற அளவியல், வெப்ப அளவீடு, மின்கடத்துதிறன் அளவீடு ஆகியவை வேகவியல் ஆய்வுகளில் பயன்படும் சில இயற்பியல் முறைகளாகும்.

1) கன அளவீடு (Volumetry)

இம்முறையில் வினைப்பொருள் அல்லது விளைபொருளின் கனஅளவு மாறுபாடுகள் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு



கரும்பிளாட்டினத்தின் முன்னிலையில் ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு சிதையும் வினையின் முன்னேற்றத்தை இருவழிகளில் அளவிடலாம்.

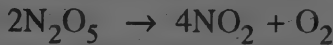
அ) சிதைவின்போது வெளியாகும் ஆக்ஸிஜன் வாயுவின் கனஅளவை அளந்து வினைவேகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

ஆ) சமகன அளவுள்ள ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடை குறிப்பிட்ட நேர இடைவெளிகளில் திட்ட பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுடன் தரம் பார்க்கலாம். ஒவ்வொரு தரம் பார்த்தல் அளவீடும், சிதையாமல் உள்ள H_2O_2 -ன் செறிவைத் தருகிறது.

2) அழுத்த அளவீடு (Manometry)

ஒரு அழுத்தமானியைப் பயன்படுத்தி வெவ்வேறு கால இடைவெளிகளில் வினைக்கலவையின் அழுத்தம் அளவிடப்படுகிறது. வினைபடுபொருட்கள் மற்றும் வினைபொருட்கள் அனைத்துமே வாயுக்களாக இருந்தால் மட்டுமே இம்முறையைப் பின்பற்ற இயலும்.

எடுத்துக்காட்டு



நைட்ரஜன் பென்டாக்ஸைடு சிதைவடைகையில் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கிறது. கனஅளவு மாறாமல் இருந்தால், வாயுவின் அழுத்தம் அதிகரிக்கும். எனவே, வெவ்வேறு நேர இடைவெளிகளில் வாயுக்கலவையின் அழுத்தத்தை அளந்து, வினைவேகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

3) பெர்லாரி மீட்டர் முறை (Polarimetry)

ஒளி சுழற்றும் பண்புடைய சேர்மங்களில் வேதிவினை நிகழும்போது, ஒளிகுழற்சியில் ஏற்படும் மாறுபாடுகளை

அளவிடுவதன் மூலம், வினையின் வேகத்தைக் கணக்கிடலாம். வினைக்கலவையின் ஒளிச் சுழற்சியை அளவிட பொலாரி மீட்டர் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு

கரும்புச் சர்க்கரையின் எதிர்மாறாக்கல் வினையின் வேகவியல், பொலாரி மீட்டர் முறை மூலம் எவ்வாறு பின்பற்றப்படுகிறது, என்பது முன்பே விவரிக்கப்பட்டுள்ளது. (காண்க: கரும்புச் சர்க்கரையின் எதிர்மாறாக்கல் வினை)

4) வெப்ப அளவீடு (Calorimetry)

சில வேதிவினைகள் நடைபெறும்பொழுது, வெப்பம் வெளிவிடப்படுதல் அல்லது வெப்பம் உட்கொள்ளப்படுதல் போன்ற வெப்பமாற்றம் நிகழ்கிறது. வினைக்கலவையின் வெப்பநிலையை அளப்பதன் மூலம் இவ்வெப்பமாற்றம் அளவிடப்படும். இது வினைப்பட்ட மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையுடன் நேர் விகிதத் தொடர்புடையது. எனவே, ஒரு கலோரி மீட்டரில் வினையை நிகழ்த்தி வெவ்வேறு கால இடைவெளிகளில் வெப்பநிலையை அளவிடுவதன் மூலம் வினைவேகத்தினைக் கணக்கிடலாம். தனிஉறுப்பு வினைகள் போன்ற விரைவாக நடைபெறும் வினைகளின் வேகவியலையை அளவிட இம்முறை தகுந்ததாகும்.

5) நிற அளவியல் (Colorimetry)

வினையின் போது ஏற்படும் நிறமாற்றத்தின் அடிப்படையில் வினைவேகவியல் ஆய்வுகள் நிகழ்த்தப்படுகின்றன. ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு மற்றும் ஹைடிரஜன் அயொடைடு ஆகியவற்றுக்கிடையேயான வினையின் வேகவியல் இம்முறையில் ஆய்வு செய்யப்படுகிறது.



வினைவேகத்தின் மீது வெப்பநிலையின் விளைவு

வேதிவினைகளின் வினைவேகம் வெப்பநிலையைச் சார்ந்து மாறுபடுகிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட வினைக்கான வினைபொருட்களின்

செறிவு மாறாதிருந்தாலும், வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் வினைவேகம் வெவ்வேறாகக் காணப்படுகிறது. பெரும்பாலும் வெப்பநிலை அதிகரித்தால் வினைவேகம் அதிகரிக்கிறது. பல வினைகளில் ஒவ்வொரு 10°K வெப்பநிலை உயர்வுக்கும், வினைவேகம் இரட்டிப்பாகிறது அல்லது மூம்மடங்கு அதிகரிக்கிறது.

10°K வெப்பநிலை வேறுபாட்டில் பெறப்படும் (பெரும்பாலும் 298°K மற்றும் 308°K ல் பெறப்படும்) ஒரு வினையின் இருவேறு வேகமாறிலிகளின் விகிதம், வேகமாறிலியின் வெப்பநிலைக்குணகம் எனப்படும்.

$$\text{வெப்பநிலைக்குணகம்} = \frac{K_{308^\circ\text{K}}}{K_{298^\circ\text{K}}}$$

$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ என்ற வினைக்கான வெப்பநிலைக்குணகம் 1.8

$\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$ என்ற வினையின் வெப்பநிலைக்குணகம் 2.9.

வெப்பநிலை உயர்வால் வினைவேகம் அதிகரிப்பதை ஆராய்ந்த அர்ரீனியஸ், வினைவேகம் மற்றும் வேகமாறிலி, வெப்பநிலையைச் சார்ந்து அடுக்கடுக்காக (exponentially) உயர்கின்றன என்று கண்டார். $\log k$ க்கும் $\frac{1}{T}$ க்கும் எதிராக வரைபடம் வரைந்தால் ஒரு நேர்கோடு கிடைக்கிறது. இது $\log k \propto \frac{1}{T}$ எனக்காட்டுகிறது.

$$\text{அல்லது } \ln K \propto \frac{1}{T}$$

$$K \propto e^{\text{மாறிலி}/T}$$

$$K = Ae^{-E/RT}$$

A, E என்பவை மாறிலிகள்; A -அதிர்வு எண்குணகம்- E கிளர்வுகொள் ஆற்றல்

A -மதிப்பைக் காண்பதற்கான சமன்பாடு

மேற்கண்ட சமன்பாட்டின் மடக்கை எடுத்தால்

$$\ln K = \ln A + \ln e^{-E/RT}$$

அல்லது $\ln K = \ln A - \frac{E}{RT}$

அல்லது $2.303 \log K = 2.303 \log A - \frac{E}{RT}$

2.303 ஆல் வகுத்தால்,

$$\log K = \log A - \frac{E}{2.303RT}$$

இச்சமன்பாடு வினை வேகத்திற்கான அர்ரீனியஸ் சமன்பாடு எனப்படும். E, K மற்றும் T ன் மதிப்புகள் தெரிந்தால் A ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். E -ன் மதிப்பு தெரியாவிடில், T_1 , T_2 ஆகிய இருவேறு வெப்பநிலைகளில் K_1 , K_2 மதிப்புகளைக் கண்டுபிடித்து அவற்றிலிருந்து A கணக்கிடப்படுகிறது. இதற்கான கோவை பின்வருமாறு :

$$\log A = \frac{T_2 \log K_2 - T_1 \log K_1}{T_2 - T_1}$$

E -மதிப்பைக் கணக்கிடுவதற்கான சமன்பாடு

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT}$$

T_1 , T_2 என்ற வெப்பநிலைகளில் வேகமாறிலிகள் K_1 , K_2 என்றால்,

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E}{RT_2} \dots \dots \dots (1)$$

$$\ln K_1 = \ln A - \frac{E}{RT_1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$(1) - (2) \rightarrow \ln K_2 - \ln K_1 = \frac{-E}{RT_2} - \left[\frac{-E}{RT_1} \right]$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_2} = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$\text{அல்லது } 2.303 \log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

மேற்கண்ட சமன்பாடும் அர்ரீனியஸ் சமன்பாட்டின் மற்றொரு வடிவமேயாகும்.

அர்ரீனியஸ் அளபுருக்கள் (Arrhenius Parametrs)

அர்ரீனியஸ் சமன்பாடு இரு முக்கியமான அளபுருக்களைக் கொண்டுள்ளது. அவை

1. A என்ற அதிர்வெண் குணகம்

2. E என்ற கிளர்வுகொள் ஆற்றல்

இவற்றின் முக்கியத்துவம் வருமாறு :

அ) அளபுருக்களான A, E ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் ஒரு

குறிப்பிட்ட வினையைப் பொறுத்தமட்டில் வரையறுக்கப்பட்டவை. எந்த இருவினைகளின் A, E மதிப்புகளும் ஒன்றையொன்று ஒத்திருப்பதில்லை. வினைக்குவினை இம்மதிப்புகள் மாறுபடுகின்றன. வெப்பநிலை மாறுவதால் இம்மதிப்புகள் மாறுவதில்லை.

ஆ) E-ன் அலகு கலோரி/மோல். இது S.I. அலகில் ஜூல் / மோல் ஆகும். ஒற்றை மூலக்கூறு வினைகளில் A -ன் அலகு விநாடி⁻¹. இரட்டை மூலக்கூறு வினைகளில் A-யின் அலகு லிட்டர் மோல்⁻¹விநாடி⁻¹. இது S.I. அலகில் செ.மீ³ மோல்⁻¹ விநாடி⁻¹ என்று குறிக்கப்படுகிறது.

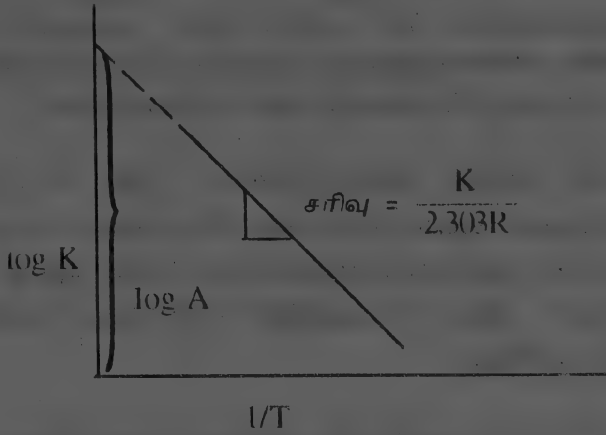
இ) சாதாரணமாக அளக்கப்படக்கூடிய வேகங்களை உடைய வினைகளின் E மதிப்புகள் 50 கி.ஜூலிலிருந்து 100 கி.ஜூல் வரை இருக்கும். ஒற்றை மூலக்கூறு வினைகளைப் பொறுத்தவரை A மதிப்புகள் 10¹² நொடி⁻¹லிருந்து 10¹⁴ நொடி⁻¹ வரை இருக்கலாம்.

அர்ரீனியஸ் அளபுருக்களை சோதனை மூலம் நிர்ணயித்தல்

அர்ரீனியஸ் சமன்பாட்டின்படி, $\log K = \log A - \frac{E}{2.303RT}$

$$\text{அல்லது } \log K = \left[\frac{-E}{2.303R} \right] \frac{1}{T} + \log A$$

இது ஒரு நேர்கோட்டிற்கான சமன்பாடு. எனவே, $\log K$ மதிப்புகளை $\frac{1}{T}$ க்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்தால் நேர்கோடு கிடைக்கிறது. இதன் வாட்டம் $\frac{-E}{2.303R}$ நேர்கோட்டை நீட்டித்தால் அது $\log K$ அச்சைத் தொடும்புள்ளி, மையத்திலிருந்து $\log A$ தூரத்தில் அமைந்துள்ளது.



வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில், ஒரு வினைக்கான வினைவேகமாறிலிகள் நிர்ணயிக்கப்பட்டு $\log K$ ன் மதிப்புகளை $1/T$ க்கு எதிராக அமைத்து வரைபடம் வரையப்படுகிறது. கிடைக்கும் நேர்கோட்டின் சரிவிலிருந்து E ன் மதிப்பும், இடைவெட்டு தூரத்திலிருந்து A ன் மதிப்பும் கணக்கிடப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டாக, அஸோஜசோபுரோபேன் ஆவி சிதைவடையும் வினையில் மேற்கொள்ளப்பட்ட ஆய்வில் கிடைத்த நேர்கோட்டின் சரிவின் மதிப்பு -8950 . இடைவெட்டு தூரம் 13.75 . இவ்வினைக்கான A , E மதிப்புகளைக் கணக்கிடலாம்.

$$\text{சரிவு} = \frac{-E}{2.303R}$$

$$-8950 = \frac{-E}{2.303 \times 8.314}$$

$$\therefore E = 8950 \times 2.303 \times 8.314 = 1.713 \times 10^5 \text{ ஜூல் மோல்}$$

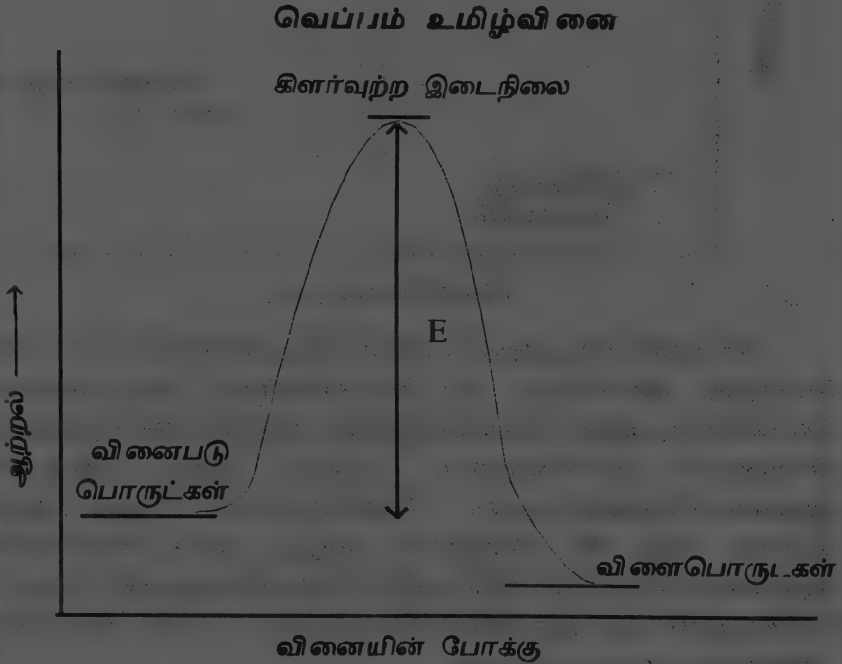
$$\text{இடைவெட்டுதூரம் } \log A = 13.75$$

$$\therefore A = 5623 \times 10^{13} \text{ விநாடி}$$

வெப்பநிலை உயர்வால் வினைவேகம் உயரக் காரணம்

வினைபடுபொருளில் உள்ள எல்லா மூலக்கூறுகளும், அவ்வேதிவினையில் ஈடுபடுவதில்லை. ஒரு குறிப்பிட்ட குறைந்தபட்ச ஆற்றலையோ, அதற்கு மேலும் ஆற்றலையோ கொண்டுள்ள மூலக்கூறுகள் மட்டுமே வினைப்படுகின்றன. வினை நடைபெறுவதற்குத் தேவையான இக்குறைந்தபட்ச ஆற்றல் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் (E) எனப்படும். வினைபடுபொருள்களை கிளர்வுற்ற இடைநிலையாக மாற்றுவதற்கு இந்த ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது.

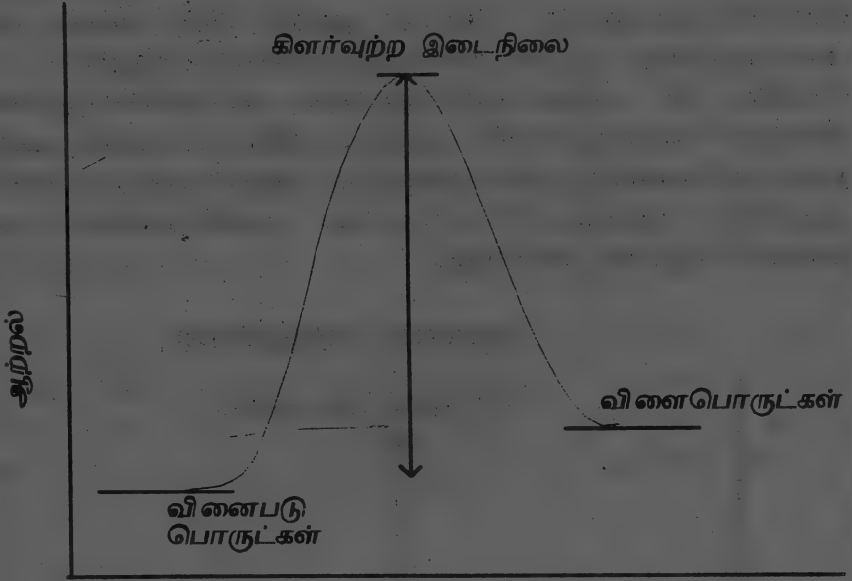
வேறுவகையில் கூறினால், வினைபடுபொருட்களுக்கும், வினைபொருட்களுக்கும் இடையே ஆற்றல் தடுப்பு எல்லை ஒன்று அமைந்துள்ளது. ஒரு வெப்பம் உமிழ்வினையை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டால், வினைபடுபொருட்கள், வினைபொருட்களைக் கொடுக்க வேண்டுமானால், அவை படத்தில் காட்டியபடி ஆற்றல் தடுப்பு எல்லையைத் தாண்டவேண்டும். ஆற்றல் தடுப்பு எல்லையின் முகட்டை வினைபடுபொருட்கள் தாண்டினால் தான் வினைபொருட்கள் கிடைக்கும்.



ஆற்றல் தடுப்பு முகட்டில் வினைபடு மூலக்கூறுகள் உள்ளநிலை கிளர்வுற்ற அணைவு எனப்படுகிறது. இக்கிளர்வுற்ற நிலையின் ஆற்றலுக்கும், வினைபடுபொருட்களின் ஆற்றலுக்கும் இடையே உள்ள வேறுபாடு E என்பது வினையின் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் ஆகும்.

வெப்பம் உமிழ்வினையில் வினைப்படுபொருட்களின் ஆற்றல் வினைபொருட்களின் ஆற்றலைவிட அதிகம். வெப்பம் கொள் வினையில், வினைப்பொருட்களின் ஆற்றல், வினைபடு பொருட்களின் ஆற்றலைவிட அதிகம்.

வெப்பம் கொள் வினை



வினையின்போக்கு

கிளர்வுகொள் ஆற்றலின் மதிப்பானது வினையின் தன்மையைப் பொறுத்து அமைகிறது. ஒரு சில வினைகள் நிகழ அதிகஅளவு கிளர்வுகொள் ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. குறைந்த எண்ணிக்கையுள்ள வினைபடு மூலக்கூறுகள் மட்டுமே இந்த அதிகஅளவு ஆற்றலைப் பெற்றிருப்பதால், இவ்வினைகளின் வேகம் குறைவு. மாறாக், வேறு சில வினைகள் குறைந்த அளவு கிளர்வுகொள் ஆற்றலைப் பெற்றிருப்பதால் அதிக எண்ணிக்கையுள்ள வினைபடு மூலக்கூறுகள் இந்த ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கும். எனவே, வினைவேகம் அதிகமாகக் காணப்படுகிறது.

ஒரு குறிப்பிட்ட வினையைக் கருதுவோம். குறைந்த வெப்பநிலையில், குறைந்த எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகளே கிளர்வுகொள் ஆற்றலைப் பெற்றுள்ளன. வினையின் வெப்பநிலையை உயர்த்தினால் அதிக எண்ணிக்கையில் மூலக்கூறுகள் கிளர்வுகொள் ஆற்றலைப் பெறுவதால், வினைவேகம் அதிகரிக்கிறது.

மாதிரிக்கணக்குகள்

1) ஒரு வினையின் வினைவேக மாறிலி 327°C -ல் 8×10^{-4} விநாடி $^{-1}$ என நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. வினைக்கான கிளர்வுகொள் ஆற்றலின் மதிப்பு 190790 ஜூல் மோல் $^{-1}$ அதிர்வெண் குணகத்தைக் கணக்கிடுக.

$$\log K = \log A - \frac{E}{2.303RT}$$

$$K = 8 \times 10^{-4} \text{ விநாடி}^{-1}$$

$$E = 190790 \text{ ஜூல் மோல்}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ ஜூல் மோல்}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$T = 327 + 273 = 600\text{K}$$

$$\log 8 \times 10^{-4} = \log A - \frac{190790}{2.303 \times 8.314 \times 600}$$

$$-4.9031 = \log A - 16.61$$

$$\log A = -4.9031 + 16.61 = 11.7069$$

$$A = 3.259 \times 10^{13} \text{ விநாடி}^{-1}$$

2) 17°C ல் நிகழும் ஒரு வினையின் வேகம் 37°C ல் மூம்மடங்காக அதிகரிக்கிறது. வினையின் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் யாது?

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$K_1 = 1 \quad T_1 = 273 + 17 = 290 \text{ K}$$

$$K_2 = 3 \quad T_2 = 273 + 37 = 310 \text{ K}$$

$$R = 8.314 \text{ ஜூல் மோல்}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\log \frac{3}{1} = \frac{E}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{310 - 290}{310 \times 290} \right]$$

$$0.4771 = \frac{20E}{2.303 \times 8.314 \times 290 \times 310}$$

$$20E = 0.4771 \times 2.303 \times 8.314 \times 290 \times 310$$

$$E = \frac{0.4771 \times 2.303 \times 8.314 \times 290 \times 310}{20}$$

$$= 4.107 \times 10^4 \text{ ஜூல் மோல்}^{-1}$$

3) ஒரு முதல்வகை வினைக்கான வினைவேக மாறிலிக் தரப்பட்டுள்ளன. அர்ரீனியஸ் அதிர்வெண் குணகத்தைக் கணக்கிடுக

வெப்பநிலை°C

$K \times 10^{-5}$ விநாடி⁻¹

25

3.46

35

13.5

தீர்வு

$$\log A = \frac{T_2 \log K_2 - T_1 \log K_1}{T_2 - T_1}$$

$$T_1 = 273 + 25 = 298 \text{ K} \quad K_1 = 3.46 \times 10^{-5} \text{ விநாடி}^{-1}$$

$$T_2 = 273 + 35 = 308 \text{ K} \quad K_2 = 13.5 \times 10^{-5} \text{ விநாடி}^{-1}$$

$$\log A = \frac{(308 \times \log 13.5 \times 10^{-5}) - (298 \times \log 3.46 \times 10^{-5})}{308 - 298}$$

$$\log A = \frac{(308 \times 4.1303) - (298 \times 5.5391)}{10}$$

$$\log A = \frac{(308 \times -3.8697) - (298 \times -4.46091)}{10}$$

$$\log A = \frac{(-1192) - (-1329)}{10} = \frac{-1192 + 1329}{10} = \frac{137}{10} = 13.7$$

$$A = 5.012 \times 10^{13} \text{ விநாடி}^{-1}$$

வினைவேகம் பற்றிய கொள்கைகள்

வேதிவினைகளின் வினைவழிமுறைகள் பற்றி அறிவதற்கு வினைபடு மூலக்கூறுகள் கிளர்வுகொள் ஆற்றலை எவ்வாறு எய்துகின்றன எனவும் இவ்வாற்றலைப் பெற்ற மூலக்கூறுகள் வேதிவினையின் போது எவ்வாறு இயங்குகின்றன எனவும் அறிதல் வேண்டும். இக்கருத்துக்களைப் பற்றிய விளக்கம் இரு அணுகுமுறைகள் வாயிலாகத் தரப்பட்டது.

அவை 1) மோதல் கொள்கை 2) தனி வினை வேகக் கொள்கை ஆகியன.

மோதல் கொள்கை

மோதல் கொள்கை (Lewis) லூயி எனும் அறிவியலாரால் மொழியப்பட்டது. அதன் கோட்பாடுகள் வருமாறு.

1) 'வினை நிகழ்வதற்கு முன், வினைபடு மூலக்கூறுக்களுக்கிடையே முதலில் மோதல்கள் நடைபெறுகின்றன.

2) மோதலின் விளைவாக மூலக்கூறுகள் அதிகப்படியான ஆற்றலைப் பெறுகின்றன. ஆயினும், வினை நடைபெறுவதற்குத் தேவையான குறைந்தபட்ச ஆற்றலான கிளர்வுகொள் ஆற்றலையோ, அதற்கு மேலும் ஆற்றலையோ பெறுபவை மூலக்கூறுகளில் ஒரு பகுதி மட்டுமே. இத்தகு மூலக்கூறுகள் கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகளென்று அழைக்கப்படும்.

3) எனவே, எல்லா மோதல்களும் விளைபெர்ருட்களைக் கொடுத்துவிடுவதில்லை என்பது தெளிவு. மோதலினால் கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள் உருவானால் மட்டுமே வினை நடைபெற்று விளைபொருள் கிடைக்கும். இத்தகைய மோதல்கள் பயன்தரத்தக்க மோதல்கள் எனப்படும்.

இரு-மூலக்கூறு வினைகளுக்கான மோதல்கொள்கை

வாயுநிலையில் நடைபெறும் கீழ்க்காணும் வினையில் ஒத்த இரு மூலக்கூறுகள் பங்கேற்கின்றன.

2A → விளைபொருட்கள்

வினைபடுபொருட்களின் ஆரம்பகட்டச் செறிவு 1 மோல்/லிட்டர் எனக் கொள்வோம். ஒரு வினாடி நேரத்தில் 1 மி.லி-ல் மோதிக்கொள்ளக்கூடிய மூலக்கூறுகளின் மொத்த எண்ணிக்கை Z ஆக இருக்கட்டும். கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகளின் பின்னம் (அதாவதுவிளைபொருட்களைத் தருமளவு போதுமான ஆற்றலைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைக்கும், மொத்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைக்கும் இடையேயான விகிதம்) f ஆக இருக்கட்டும். எனவே, வினைவேகமாறிலி $K = Zf$.

வாயுக்களின் இயக்கக்கொள்கையின் வாயிலாக Z மற்றும் I ன் மதிப்புகளைக் கணக்கிடலாம். இக்கொள்கையின்படி, வினைபடு மூலக்கூறுகள் ஒத்த மூலக்கூறுகளாக இருப்பின் (எ.கா. HI சிதைவடைதல் $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$) 1 விநாடியில் 1 மி.லி-ல் மோதிக் கொள்ளும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை

$$Z = \sqrt{2} \pi \sigma^2 n^2 v$$

σ - மூலக்கூறு விட்டம்

n - 1 மி.லி-ல் உள்ள மொத்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை

v - மூலக்கூறுகளின் சராசரி திசைவேகம் (செ.மீ/விநாடி என்ற அலகில்)

சராசரி திசைவேகம் $V = 0.9213 u$.

u என்பது R. M. S. திசைவேகம்

$$\text{எனவே } Z = \sqrt{2} \pi \sigma^2 n^2 \times 0.9213 u$$

$$\text{ஆனால் } \mu = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\text{எனவே } Z = \sqrt{2} \pi \sigma^2 n^2 \times 0.9213 \times \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\pi = 3.142$$

$R = 8.314 \times 10^7$ எர்க்மோல்¹கெல்வின்¹ என்ற
மதிப்புகளை மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் பதிலீடு
செய்துகணக்கிட்டால்,

$$Z = 6.5 \times 10^4 \sigma^2 n^2 \sqrt{T/M}$$

மூலக்கூறுகளின் திசைவேகங்களுக்கான மேக்ஸ்வெல் பங்கீட்டு விதியிலிருந்து கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகளின் பின்னமான f -ஐக் கணக்கிடலாம்.

$$f = e^{-E/RT} \quad (E - \text{கிளர்வுகொள் ஆற்றல்})$$

Z, f ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை வினைவேக மாறிலிக்கான சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டால்,

$$K = 6.5 \times 10^4 \sigma^2 n^2 \sqrt{T/M} \times e^{-E/RT} \quad \dots\dots\dots(1)$$

மோதல்கொள்கை முற்றிலும் சரியானதெனில் மேற்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து பெறப்படும் கணக்கீட்டு மதிப்பு, வினைவேக மாறிலிக்கான சோதனை மதிப்புடன் ஒத்திருத்தல் வேண்டும். இவை பெரிதும் ஒத்துள்ளன என்பது பல்வேறு வினைகளின் ஆய்வுகளில் இருந்து அறியப்படுகிறது.

(எ.கா.) 556K-ல் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு சிதைவுறும் வினைக்கான கிளர்வுகொள் ஆற்றல் மதிப்பு 184096 ஜூல்/மோல் ஆகும். HI ன் மூலக்கூறுவிட்டம் $\sigma = 3.5 \times 10^{-8}$ செ.மீ மூலக்கூறு எடை $M = 127.9$. அவகாட்ரோ எண்ணைப் பயன்படுத்திப் பெறப்பட்ட 1 மி.லி-ல் உள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை $n = 6.023 \times 10^{20}$ மேற்கண்ட மதிப்புகளை சமன்பாடு (1)ல் பதிலிட்டால், பெறப்படும் கணக்கீட்டு மதிப்பு $K = 5.2 \times 10^7$ லிட்டர் மோல்⁻¹விநாடி⁻¹. இனி 556K-ல் HI சிதையும் வினைக்கான, சோதனை மூலம் பெறப்பட்ட $K = 3.5 \times 10^7$ லிட்டர் மோல்⁻¹ விநாடி⁻¹. இரு மதிப்புகளும் ஒத்திருப்பதில் இருந்து, மோதல் கொள்கையின் நிதர்சனம் அறியப்படுகிறது.

மோதல் கொள்கையின் சிறப்புகள்

1) வாயுநிலையில் நிகழும் வினைகளான ஹைட்ரஜன் அயோடைடு சிதைவடைதல், ஹைட்ரஜன் அயோடைடு உருவாதல், நைட்ரோசில் குளோரைடு சிதைவடைதல், கார்பனைல் குளோரைடு உருவாதல் போன்ற வினைகளுக்கு எளிய தெளிவான வழிமுறைகளை எடுத்துக்காட்டுகிறது.

2) எளிய அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலில் நடைபெறும் வினைகளுக்கும் எதிர்பார்க்கும் வகையில் முடிவுகளைத் தருகிறது. (எ.கா) எத்தில் அயோடைடு மற்றும் ஹைடிராக்ஸைடு அயனிகட்கிடையே நிகழும் வினை.

3) மோதல் கொள்கையின் அடிப்படையில் கணக்கிடப்பட்ட வினை வேகமாறிலி மதிப்புகள், அர்ரீனியஸ் கொள்கையின் அடிப்படையில் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகளைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளன.

மோதல் கொள்கையின் குறைபாடுகள்

1) சில வினைகளில், மோதல் கொள்கை மூலம் கணக்கிடப்படும் வினைவேக மாறிலிமதிப்புகள் சோதனை மூலம் கண்டறிப்படும் மதிப்புகளைவிடப் பன்மடங்கு அதிகமாக உள்ளன.

(எ.கா) i) எத்தில் ஆல்கஹால்மற்றும் அசிட்டிக் அமில நீரிலி ஆகியவற்றிடையே 325K-ல் நிகழும் வினை. ii) கார்பனைல் சல்பைடு மற்றும் நீராவிയിடையே 573K-ல் நடைபெறும் வினை. iii) பீயூட்டாடையீன் பலபடியாகும் வினை. iv) எத்திலீன் பலபடியாகும் வினை. மேற்கண்டவினைகளில் K-ன் கணக்கீட்டு மதிப்பு, பரிசோதனை மதிப்பைவிட பல மடங்கு அதிகமாக உள்ளது.

மோதல் கொள்கையில் உள்ள இந்த முரண்பாட்டிற்கான காரணங்கள் இரண்டு.

அ) மோதல் கொள்கையின்படி, கிளர்வுறு ஆற்றல் முழுவதும் இடப்பெயர்வு ஆற்றல் எனக்கருதப்படுகிறது. வினைப்படும் மூலக்கூறுகள் இறுக்கமான கோளங்களாக இருந்தால் மட்டுமே இது பொருந்தும். ஹைடிரஜன் அயோடைடு, ஹைடிரஜன், ஆக்ஸிஜன், குளோரின் போன்ற சில எளிய மூலக்கூறுகள் இறுக்கமான மூலக்கூறுகளாகச் செயல்படுகின்றன. எனவே, இவற்றைப் பொறுத்தவரை மோதல் கொள்கையின் அடிப்படையில் பெறப்படும் முடிவுகள் சோதனை முடிவுகளுடன் ஒத்துள்ளன. ஆனால் சிக்கலான மூலக்கூறுகள் இறுக்கமான கோளங்களாகச் செயல்படுவதில்லை. இவை இடப்பெயர்வு ஆற்றலுடன் அதிர்வு ஆற்றல் மற்றும் சுழற்சி ஆற்றலையும் கொண்டுள்ளன.

ஆ) மோதலின் காரணமாக அதிகப்படியான ஆற்றலைப் பெற்றுள்ள கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள், வினையில் ஈடுபட்டு விளைபொருட்களைத் தருகின்றன என்பது மோதல் கொள்கையின் கருத்து. ஆனால், ஆற்றல் மட்டுமே வினை நிகழ்வை நிர்ணயிக்க இயலாது. வினை நடைபெறவேண்டுமானால், கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள் சரியான திசைகளில் ஒன்றையொன்று அணுக வேண்டும்.

ஒரு மூலக்கூறின் வினைபடுபகுதி, மற்றொரு மூலக்கூறின் வினைபடுபகுதியுடன், நெருங்கியிருக்கும் வகையில் மூலக்கூறுகள் நெறிப்பட்டிருத்தல் அவசியம். எளிய மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிகழும் வினைகளில் இத்தேவை நிறைவேற்றப்படுவதால், கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகள் பரிசோதனை முடிவுகளை ஒத்துள்ளன. சிக்கலான மூலக்கூறுகளில், கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகளின் நெறிப்பாடு சரியானபடி அமையாததால், வினை வேக மாறிலியின் மதிப்பு எதிர்பார்த்ததைவிடக் குறைவாகக் காணப்படுகிறது. எனவே, வினை நிகழ இன்றியமையாத நிபந்தனைகளான, ஆற்றல் மற்றும் மூலக்கூறுகளின் நெறிப்பாடு இவற்றைக் கருத்தில் கொண்டு P என்ற ஒரு காரணி மோதல் கொள்கைக்கான சமன்பாட்டில் சேர்க்கப்பட்டு, சமன்பாடு பின்வருமாறு திருத்தி அமைக்கப்படுகிறது.

$$K = PZe^{E/RT}$$

(P நிகழ்ச்சித் தகவுக்குணகம் அல்லது கொள்ளிடக் குணகம்) மோதல் கொள்கையைப்பின்பற்றும் எளிய மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயான வினைகளைப் பொறுத்தவரை $P = 1$. மோதல் கொள்கையின் அடிப்படையில் கணக்கிடப்பட்ட திசைவேகத்தைவிட சோதனை முடிவுகள் குறைவாகக் காணப்படும். வினைகளில் Pன் மதிப்பு 10^{-8} வரை உள்ளது.

2) மோதல் கொள்கை ஒரு படித்தான வினைகளுக்கு மட்டுமே பொருந்துகிறது. பலபடித்தான வினைகளுக்குப் பொருந்துவதில்லை.

3) மூலக்கூறின் வச அமைப்பைப்பற்றியோ, கிளர்வுற்ற நிலை எண்ட்ரோபியைப் பற்றியோ மோதல் கொள்கை குறிப்பிடவில்லை. வினை வழிமுறையை அறிந்து கொள்ள இவ்வி ரண்டும் இன்றியமையாதவை.

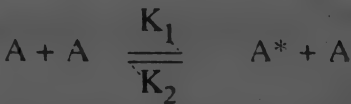
ஒரு மூலக்கூறு வினைகளுக்கான மோதல்கொள்கை
(லிண்டமான் கொள்கை)

மோதல்கொள்கையின்படி வினை நடைபெறவேண்டுமாயின், வினைபடு மூலக்கூறுகளுக்கிடையே மோதல் நிகழ்தல் அவசியம். ஒரு மூலக்கூறுவினையே ஆயினும், இரு மூலக்கூறுகளுக்கிடையே மோதல் நிகழவேண்டும். ஆனால், ஒரே ஒரு மூலக்கூறு மட்டுமே வினைக்கு உள்ளாகிறது. எனவே, இவ்வினைவழிமுறையை விளக்க மோதல்கொள்கையை நேரடியாகப் பயன்படுத்த இயலாது. லிண்டமான் என்பவர் இதன் பொருட்டு புதியதொரு கருதுகோளை முன் மொழிந்தார்.

இதன்படி, ஒரு மூலக்கூறுவினைகளிலும் மூலக்கூறுகள் மோதலினால் கிளர்வுறுகின்றன. கிளர்வுற்ற இருமூலக்கூறுகளும் உடனே வினைபொருட்களைத் தருமானால், அது இரு மூலக்கூறு வினையாகும். அவ்வாறன்றி, கிளர்வுறுதலுக்கும், இதனைப்பின் தொடரும் வினைக்கும் இடையில் ஒரு காலதாமதம் உள்ளது. இத்தாமதத்தின்போது, கிளர்வுற்ற சில மூலக்கூறுகள், அவற்றின் அதிகப்படியான ஆற்றலை இழக்கும் வாய்ப்பு உள்ளது. எனவே, அவை வினைப்படமாட்டா. அதிகப்படியான ஆற்றலை இழக்காத மூலக்கூறுகள் மட்டுமே வினைப்படும். எனவே, வினைவேகம், ஆற்றலை இழக்காத கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகளின் செறிவுக்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும்.

ஒரு ஒற்றை மூலக்கூறு வினையைக் கருதுவோம்.

A → வினை பொருட்கள் லிண்டமான் கருதுகோளின்படி, இது கீழ்க்கண்டபடிகளில் நடைபெறுகிறது.



A - சாதாரண மூலக்கூறு

A* - கிளர்வுற்ற மூலக்கூறு

K_1 கிளர்வுற்ற மூலக்கூறு A* - உருவாவதற்கான வேகமாறிலி

K_2 கிளர்வுற்ற மூலக்கூறு A* - சாதாரண மூலக்கூறு A-யுடன் மோதி கிளர்வு நீக்கம் அடைவதற்கான வேகமாறிலி.

K_3 - A* - லிருந்து வினைபொருள் உருவாதல் வினைக்கான வேகமாறிலி.

மொத்த வினையின் வேகம் A* -ன் செறிவுக்கு மட்டுமே நேர்விகிதத்தில் இருக்கும். அதாவது,

$$\frac{-d(A)}{dt} = K_3 (A^*) \quad \dots \dots \dots (1)$$

A* மதிப்பு தெரியாதது. எனவே, A-யின் செறிவின் அடிப்படையில் A* செறிவினை அளவிடவேண்டிய தேவை ஏற்படுகிறது. இதற்கு இயங்காநிலைத் தத்துவம் அல்லது மாறாநிலைத் தத்துவம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இத்தத்துவத்தின்படி, ஒரு இடைநிலைப்பொருள் உருவாகும் வேகம், அது மறையும் வேகத்திற்குச் சமம்.

கிளர்வுற்ற மூலக்கூறு உருவாகும் வேகம் = $K_1(A)^2$

கிளர்வுற்ற மூலக்கூறு மறையும் வேகம் $K_2(A)(A^*) + K_3(A^*)$

இயங்கா நிலைத்தத்துவத்தின்படி,

$$K_1(A)^2 = K_2(A)(A^*) + K_3(A^*)$$

$$K_1(A)^2 = (A^*)(K^2(A) + K_3)$$

$$(A^*) = \frac{K_1(A)^2}{(K^2(A) + K_3)}$$

(A*) ன் இம்மதிப்பைச் சமன்பாடு (1)ல் பதிலி ,

$$\frac{-d(A)}{dt} = \frac{K_3 \cdot K_1 (A)^2}{K_2 (A) + K_3} \dots\dots\dots (2)$$

லிண்டமான் கற்பிதக்கொள்கையின் அடிப்படையில் பெறப்பட்ட மேற்கண்ட சமன்பாட்டிற்கு இருவரம்புகள் உண்டு.

1) உயர் அழுத்தத்தில்

அழுத்தம் மிகுந்திருக்கையில், மூலக்கூறுகள் ஒன்றோடொன்று நெருங்கி இருக்கும். எனவே, கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள் A* எளிதில் சாதாரண மூலக்கூறுகளான A-யுடன் மோதி கிளர்வு நீக்கம் பெறுகின்றன. அதாவது K₂(A) என்பது K₃ ஐவிட மிக அதிகமாக உள்ளது. எனவே, சமன்பாடு (2) கீழ்க்காணும் வடிவம் பெறுகிறது.

$$\frac{-d(A)}{dt} = \frac{K_3 \cdot K_1 (A)^2}{K_2 (A)} = K(A) \dots\dots\dots (3)$$

இதில்,

$$K = \frac{K_3 \cdot K_1}{K_2}$$

சமன்பாடு (3) முதல்வகை வினைக்கான சமன்பாடாகும். எனவே, (A) செறிவு மிகுந்து இருக்கையில் வினை முதல்வகை வேகவியலைப் பின்பற்றுகிறது என்பது தெளிவாகிறது.

2) குறைந்த அழுத்தத்தில்

அழுத்தம் குறைவாக இருக்கும்போது மூலக்கூறுகள் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று விலகியுள்ளன. எனவே, கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள் (A*) சிதைவடைந்து, விளைபொருட்களை எளிதில் கொடுக்கின்றன. அதாவது (A*) விளைபொருட்களைக் கொடுக்கும் வேகம், கிளர்வு

நீக்க வேகத்தைவிட அதிகம். எனவே, K_3 ன் மதிப்பு $K_2(A)$ ஐவிட அதிகம். எனவே, சமன்பாடு (2)ன் புதிய வடிவமாவது.

$$\frac{-d(A)}{dt} = \frac{K_3 K_1(A)^2}{K_3} = K_1(A)^2$$

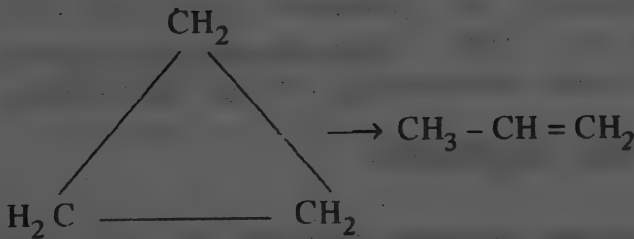
இது இரண்டாம்வகை வினைக்கான சமன்பாடாகும். செறிவு (A) குறைவாக இருக்கும்போது, வினை இரண்டாம் வகை வேகவியலைப் பின்பற்றுகிறது.

நடுத்தர அழுத்தங்களில், வினைவகை பின்னமாகக் காணப்படுகிறது.

(எ.கா) 1) 603 K வெப்பநிலையில் அஸோமீதேன் சிதைவடையும் வினை அதிக அழுத்தத்தில் நிகழும் போது வினைவகை ஒன்று. குறைந்த அழுத்தத்தில் இவ்வினையின் வினைவகை இரண்டு.



2) அதிக வெப்பநிலையில் சைக்ளோபுரோபேன் புரோபீனாக மாறும் வினை அதிக அழுத்தத்தில் செயல்படும்போது, வினைவகை ஒன்றுள்ள வினையாகவும், குறைந்த அழுத்தத்தில் நிகழும்போது வினைவகை இரண்டுள்ள வினையாகவும் காணப்படுகிறது.



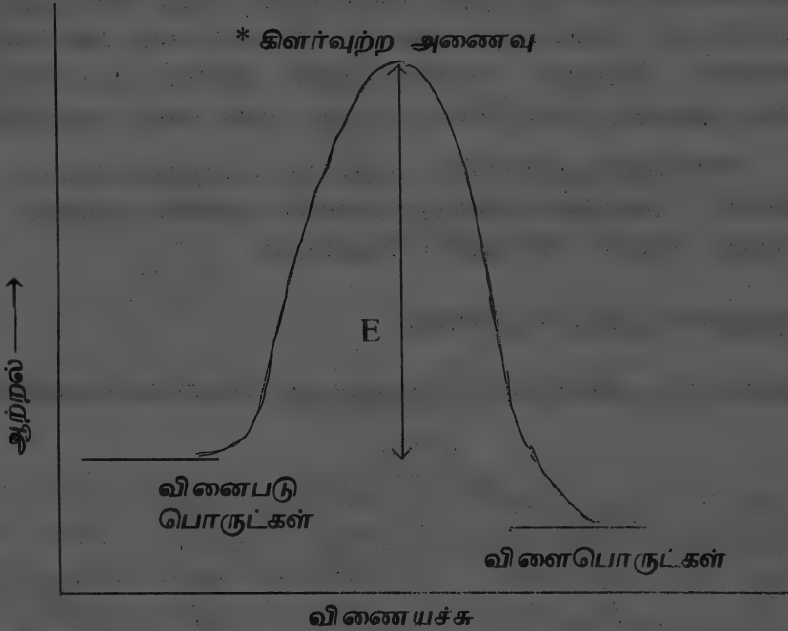
மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகள், லின்டமான் அணுகுமுறை சரியானதே என்பதைப் புலப்படுத்துகின்றன.

தனிவினை வேகக்கொள்கை (ARRT) (Absolute Reaction Rate Theory)

இக்கொள்கை கிளர்வுற்ற அணைவுக்கொள்கை (Activated Complex Theory) அல்லது இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலைக் கொள்கை (Transition State Theory) என்றும் அழைக்கப்படும். இதன் முக்கியமான கோட்பாடுகள் வருமாறு:-

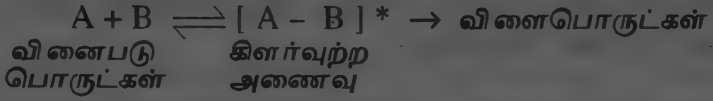
1) ஒரு வினை நடைபெற வேண்டுமெனில், முதலில் போதுமான ஆற்றலைப் பெற்ற மூலக்கூறுகள் ஒன்றையொன்று அணுகி, குறைந்த வாழ்வுக் காலத்தைக் கொண்ட நிலைத்தன்மையற்ற இடைநிலைப் பொருளைத் தருகின்றன. இது கிளர்வுற்ற அணைவு எனப்படும்.

2) இக்கிளர்வுற்ற அணைவு மிகுந்த ஆற்றலை உடையது. இதன் ஆற்றல் வினைபடுபொருள், விளைபொருள் ஆகியவற்றின் ஆற்றலைவிட அதிகம்.



தனிவினைவேகக் கொள்கையின்படி, கிளர்வுகொள் ஆற்றல் என்பது இடைநிலைப் பொருளாகிய கிளர்வுற்ற அணைவினைக்

கொடுக்க, வினைபடு மூலக்கூறுகள் கூடுதலாகக் கொண்டிருக்க வேண்டிய ஆற்றலாகும். கிளர்வுற்ற அணைவு வினைபடுபொருள்களைவிட அதிக ஆற்றலைக் கொண்டிருப்பினும் அவற்றுடன் வெப்ப இயக்கவியல் சமநிலையில் உள்ளது.



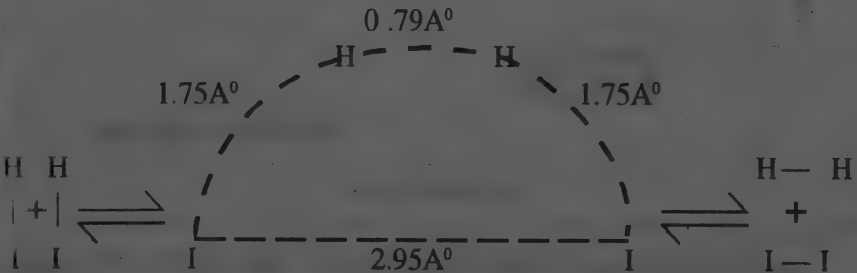
3) மூலக்கூறெடை, பிணைப்பு நீளங்கள், சுழற்சி மற்றும் அதிரும் திறன் போன்ற சாதாரண மூலக்கூறுகளின் அனைத்துப் பண்புகளையும், கிளர்வுற்ற அணைவு கொண்டிருப்பதாகக் கருதப்படுகிறது. ஆனால் பெயர்ச்சி கட்டின்மை எண், அதிர்வு கட்டின்மை எண் ஆகியவற்றின் எண்ணிக்கையில் இது சாதாரண மூலக்கூறிலிருந்து வேறுபடுகிறது.

சாதாரண மூலக்கூறின் பெயர்ச்சிக் கட்டின்மை எண் 3. அதன் அதிர்வுக் கட்டின்மைஎண், மூலக்கூறில் உள்ள அனுக்களின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்து அமைகிறது. தனது அதிக ஆற்றலின் காரணமாகக் கிளர்வுற்ற அணைவு இடைவிடாது அதிர்வடைந்து கொண்டே இருக்கும். எனவே, அதன் அதிர்வுக் கட்டில்லாஎண் ஒன்று குறைந்து பெயர்ச்சிக் கட்டில்லா எண் ஒன்று கூடுகிறது.

கிளர்வுற்ற அணைவின் வாழ்வுக்காலம் குறைவானதால், அது குறிப்பிட்ட வேகத்தில் சிதைந்து வினைபொருளைத் தருகிறது. அது சிதையும் வேகமே வினையின் வேகமாகும்.

எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்கம்

ஹைட்ரஜன் அயொடைடு சிதைவடையும் வினையைக் கருதுவோம்.

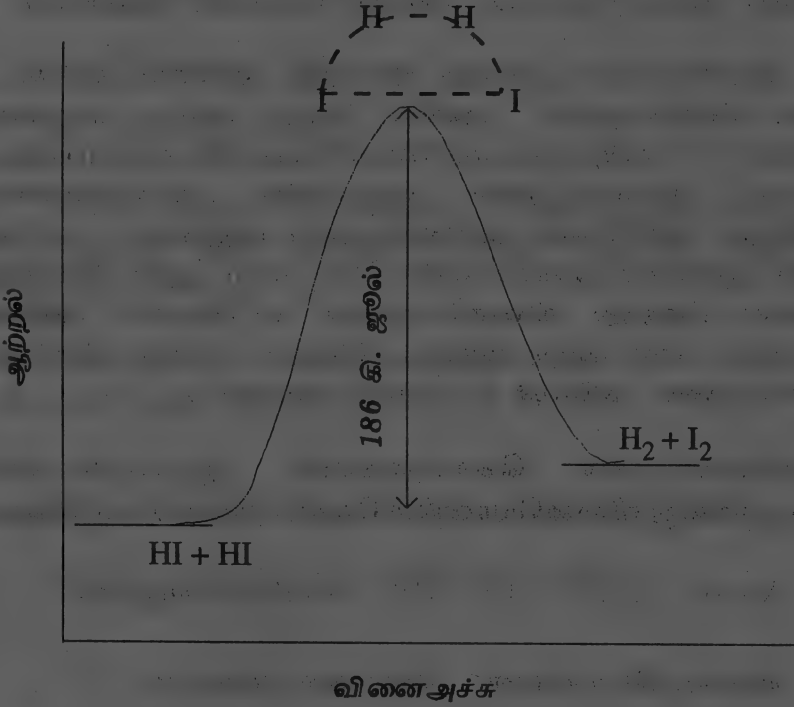


வினைபடு
பொருட்கள்

கிளர்வுற்ற அணைவு

வினை
பொருட்கள்

இவ்வினையில் உருவாகும் கிளர்வுற்ற அணைவு நான்கு அணுக்களைக் கொண்டது. இவை ஒரே தளத்தில் அமைந்துள்ளன. இவ்வினையுடன் நிகழும் ஆற்றல் மாற்றங்கள் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளன. இவ்வினைக்கான கிளர்வுகொள் ஆற்றல் 186 கி. ஜூல் மோல்⁻¹ எனச் சோதனை வாயிலாக அறியப்பட்டுள்ளது. HI மூலக்கூறுகள் இந்த ஆற்றல் தடையைக்கடந்து கிளர்வுற்ற அணைவை உருவாக்குகின்றன. இது ஒரு வெப்பம் கொள் வினையாதலால், வினைபொருட்களின் ஆற்றலானது வினைபடுபொருட்களின் ஆற்றலைவிட அதிகம்.



ARRT-ன் படி உண்மையில் மூலக்கூறுகள் மோதுவதற்கு முன்பாகவே, வினைபடு மூலக்கூறுகளில் உள்ள அணுக்களின் ஒழுங்கமைப்பு மாறத் துவங்குகிறது. வினைபடு மூலக்கூறுகள் ஒன்றையொன்று நெருங்கும் போது, பிணைப்புத் தூரங்களில் பல மாற்றங்கள் ஏற்படத்தொடங்குகின்றன. சில பிணைப்புகள் நீண்டு இறுதியாக உடைகின்றன. வேறு சில பிணைப்புகள் புதிதாக உருவாகின்றன. இவ்வாறாக அணுக்கள் அமைக்கப்பட்டிருக்கும்

விதத்தில் மாற்றம் ஏற்படுகிறது. ஆற்றல்களிலும் மாற்றங்கள் ஏற்படுகின்றன. இறுதியாக வினைபடு மூலக்கூறுகள் விளைபொருட்களைத் தரும்முன் அவை ஒரு குறிப்பிட்ட ஒழுங்கமைப்பைப் பெறுகின்றன. வரையறுக்கப்பட்ட ஓர் ஆற்றலைப் பெற்றுள்ள, இக்குறிப்பிட்ட ஒழுங்கமைப்பே இடைநிலைப் பொருளான கிளர்வுற்ற அணைவாகும்.

ஹைடிரஜன் அயோடைடு சிதைவடையும் வினை ஒரு படியில் நிகழக்கூடிய ஓர் எளிய வினை எனக்கொண்டு, வினைக்கான கிளர்வுகொள் ஆற்றல் கணக்கிடப்படும் பொழுது, கணக்கீடு மதிப்பும், சோதனை மூலம் பெறப்பட்ட மதிப்பும் பெருமளவு ஒத்துள்ளன.

இவ்வினையில் உருவாகும் கிளர்வுற்ற அணைவு நேர்கோட்டு வடிவம் கொண்டதல்ல. எனவே மொத்த அதிர்வு கட்டின்மை எண்ணை $3n-6$ என்ற தொடர்பு கொண்டு கணக்கிடலாம். n என்பது கிளர்வுற்ற அணைவிலுள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கிறது. இக்கிளர்வுற்ற அணைவிலுள்ள அணுக்கள் 4. எனவே, மொத்த அதிர்வுக் கட்டின்மை எண் $(3 \times 4) - 6 = 6$ ஆகும். கிளர்வுற்ற அணைவு சிதைந்து விளைபொருளாக மாறுவதால், அதிர்வுக் கட்டின்மை எண் ஒன்று இழக்கப்படுகிறது. எனவே கிளர்வுற்ற அணைவிலுள்ள அதிர்வுக் கட்டின்மை எண்கள் 5.

தனி வினைவேகக் கொள்கையின் அடிப்படையில், இரு-மூலக்கூறு வினையொன்றின் வேகமாறிலியை வருவித்தல்:

$$A + B \rightleftharpoons [A - B]^* \rightarrow \text{விளைபொருள்கள்}$$

வினைபடுபொருள்கள் கிளர்வுற்ற அணைவு

கிளர்வுற்ற அணைவு விளைபொருள்களாகச் சிதையும் அதிர்வெண், கிளர்வுற்ற அணைவின் செறிவு ஆகியவற்றின் பெருக்கற்பலனுக்கு வினைவேகம் சமம்.

$$\text{எனவே வினைவேகம்} = v[A - B]^* \rightarrow \dots\dots (1)$$

கிளர்வுற்ற அணைவு வினைபொருட்களாகச் சிதைவடையும் அதிர்வெண்,

$$\nu = \frac{kT}{h} = \frac{RT}{Nh}$$

T - தனிவெப்பநிலை

k - போல்ட்ஸ்மன் மாறிலி

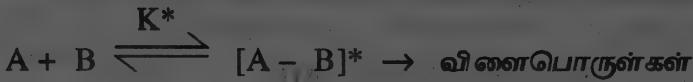
R - வாயு மாறிலி

h - பிளாங்க் மாறிலி

N - அவகாட்ரோ எண்

ν என்ற அதிர்வெண்ணின் மதிப்பு வெப்பநிலையைச் சார்ந்து வேறுபடுகிறது; அது வினைபடுபொருள் அல்லது வினையின் தன்மையைச் சார்ந்தது அல்ல.

கிளர்வுற்ற அணைவின் செறிவான [A - B]* ஐ கீழ்வரும் சமநிலையிலிருந்து பெறலாம்.



நிறைதாக்கவிதியின்படி, சமநிலை மாறிலி

$$K^* = \frac{[A - B]^*}{(A)(B)}$$

$$(A - B)^* = k^* (A)(B)$$

வினைவேகத்திற்கான சமன்பாடு (1)ல் ν மற்றும் (A - B)* மதிப்புகளைப் பதிலிட்டால்,

$$\text{வினைவேகம்} = \frac{RT}{Nh} K^* (A)(B) \quad \dots\dots (2)$$

இவ்வினை இரண்டாம்வகை வினையாக இருப்பின்,

$$\text{வினைவேகம்} = k (A) (B) \quad \dots (3)$$

k -வினைவேகமாறிலி

சமன்பாடு (2) மற்றும் (3) ஐ ஒப்புநோக்கின்,

$$k (A) (B) = \frac{RT}{Nh\nu} K^* (A) (B)$$

$$k = \frac{RT}{Nh\nu} K^* \quad \dots (4)$$

வெப்ப இயக்கவியல் அணுகுமுறை மூலம், K என்ற சமநிலை மாறிலிக்கான கோவையைப் சின்னவருமாறு பெறலாம். வெப்பஇயக்கவியலின்படி,

$$-\Delta G^0 = RT \ln K$$

$$\text{மேலும் } -\Delta G^0 = T \Delta S^0 - \Delta H^0$$

மேற்கண்ட இரு சமன்பாடுகளையும் ஒப்பிட்டால்,

$$RT \ln K = T \Delta S^0 - \Delta H^0$$

RT - ஆல் வகுத்தால்,

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

$$K = e^{\Delta S^0/R} e^{-\Delta H^0/RT}$$

$$\text{ஆனால் } \frac{-\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

$$\text{எனவே } K = e^{-\Delta G^0/RT}$$

ΔS^0 -திட்ட என்ட்ரோபி மாற்றம்

ΔH^0 திட்ட என்தால்பி மாற்றம்

ΔG^0 திட்ட கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம்

மேற்கண்ட சமன்பாட்டைக் கிளர்வுற்ற அணைவுக்கான சமநிலைமாறிலிக்குப் பயன்படுத்தினால் கிடைப்பது.

$$K^* = e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} = e^{-\Delta G^*/RT}$$

ΔS^* , ΔH^* மற்றும் ΔG^* என்பவை முறையே திட்ட நிலையில் கிளர்வுறுதல் என்ட்ரோபி, கிளர்வுறுதல் என்தால்பி, கிளர்வுறுதல் கட்டில்லா ஆற்றல் ஆகியவற்றைக் குறிக்கும்.

K^* -ன் மதிப்பைச் சமன்பாடு (4) ல் பதிலிட்டால்,

$$K = \frac{RT}{Nh} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} \therefore K = \frac{RT}{Nh} e^{-\Delta G^*/RT}$$

மேற்கண்டவை தனிவினைவேகக் கொள்கையின் அடிப்படையில் பெறப்பட்ட வினைவேக மாறிலிக்கான சமன்பாடுகள் ஆகும்.

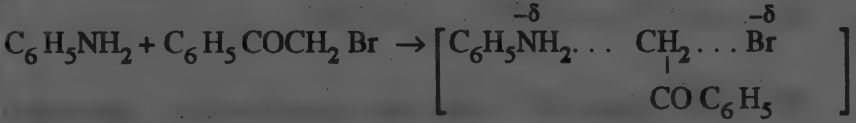
1) கிளர்வுறுதல் என்ட்ரோபி (ΔS^*) -யின் முக்கியத்துவம்

வினைபடுபொருள்கள், கிளர்வுற்ற அணைவு ஆகியவற்றின் என்ட்ரோபிகளுக்கிடையே உள்ள வேறுபாடு கிளர்வுகொள் என்ட்ரோபி ΔS^* எனப்படும்.

ஒரு வினையின் வேகத்தை ΔS^* மதிப்பு நிர்ணயிக்கிறது. ΔS^* நேர்மதிப்புக் கொண்டிருந்தால், கிளர்வுற்ற அணைவு எளிதில் உருவாகிறது. எனவே, வினை விரைவாக நடைபெறும். ΔS^* எதிர்மதிப்புக் கொண்டிருந்தால், கிளர்வுற்ற அணைவு உருவதால் கடினம். எனவே வினை மெதுவாக நிகழும்.

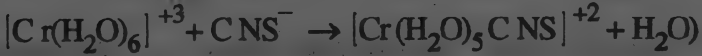
வினையில் ஈடுபடும் மூலக்கூறுகள் எளிய வாயு மூலக்கூறுகளாக இருப்பின், (எ.கா $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$) ΔS^* சிறிய எதிர்மதிப்பைக் கொண்டுள்ளது. வினைபடு மூலக்கூறுகள் சிக்கலான வாயு மூலக்கூறுகளாயின், (எ.கா - எதிலின் பலபடியாதல்) ΔS^* பெரிய எதிர் மதிப்பைக் கொண்டுள்ளது.

கரைசலில் நடைபெறும் வினைகளில், ΔS^* நேர்மதிப்பு அல்லது எதிர்மதிப்பைக் கொண்டிருக்கலாம். வினைபடு பொருட்களைவிட, கிளர்வுற்ற அணைவு, அதிக முனைவுத்தன்மை கொண்டிருந்தால், ΔS^* எதிர்மதிப்பைக் கொண்டிருக்கும்.



மேற்கண்ட வினையின் $\Delta S^* = -200$ ஜூல் மோல்⁻¹K⁻¹

வினையில் உருவாகும் கிளர்வுற்ற அணைவானது வினைபடு மூலக்கூறுகளைவிடக் குறைந்த முனைவுத்தன்மை கொண்டிருந்தால், ΔS^* நேர்மதிப்பைக் கொண்டிருக்கும்.



மேற்கண்ட வினையின் $\Delta S^* = 120$ ஜூல் மோல்⁻¹K⁻¹

2) கிளர்வுறுதல் என்தால்பியின் முக்கியத்துவம்

திண்மங்கள் மற்றும் நீர்மங்களில் நடைபெறும் வினைகளில், கிளர்வுறுதல் என்தால்பி ΔH^* -ன் மதிப்பு கிளர்வுகொள் ஆற்றலான E-ன் மதிப்புக்கு கிட்டத்தட்ட சமம். ஆனால் நல்லியல்பு வாயுக்களில் நடைபெறும் வினைகளில், கிளர்வுற்ற அணைவு உருவாகும்போது மோல்களின் எண்ணிக்கையில் Δn என்ற மாற்றம் ஏற்படுமானால், ΔH^* -ஐப் பின்வருமாறு கணக்கிடலாம்.

$$\Delta H^* = E - RT + \Delta n * RT$$

ஒற்றைமூலக்கூறு வினையைப் பொருத்தவரை, $\Delta n^* = 0$

$$\therefore \Delta H^* = E - RT$$

இரு மூலக்கூறு வினையில், $\Delta\eta^* = -1$

$$\% \Delta H^* = E - 2RT$$

மும்மூலக்கூறு வினையில், $\Delta\eta^* = -2$

$$\% \Delta H^* = E - 3RT$$

(எ.கா) 600K வெப்பநிலையில் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு உருவாகும் வினையைக் கருதுவோம்.



இது இரு-மூலக்கூறுவினையாதலால், $\Delta\eta^* = -1$ வினைக்கான கிளர்வுகொள் ஆற்றல் $E = 167$ கி.ஜூல்/மோல்.

$$\text{எனவே, } \Delta H^* = E - 2RT$$

$$= 167 - (2 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 600)$$

$$= 167 - 9.977$$

$$= 157.023 \text{ கி.ஜூல்}$$

3) கிளர்வுறுதலின் கட்டில்லா ஆற்றலின் முக்கியத்துவம்

$$\text{வேக மாறிலி } k = \frac{RT}{Nh} e^{-\Delta G^*/RT}$$

இச்சமன்பாட்டில், RT/Nh என்பது குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு மாறிலியாகும். அது வினையின் தன்மையைப் பொருத்ததல்ல. எனவே வேகமாறிலி k என்பது $e^{-\Delta G^0/RT}$ என்ற குணகத்தை மட்டுமே பொருத்து அமைகிறது. அதாவது, கொடுக்கப்பட்டுள்ள வெப்பநிலையில் வினைவேகத்தைக் கட்டில்லா ஆற்றல் நிர்ணயிக்கிறது. மேற்கண்ட சமன்பாட்டில், ΔG^* எதிர்க்குறி பெற்றிருப்பதால், குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், வினைக்கான ΔG^* மதிப்பு அதிகரிக்கும்போது, வினைவேகம் குறைகிறது.

மோதல் கொள்கையும், தனிவினை வேகக் கொள்கையும் - ஓர் ஒப்பாய்வு

1) மோதல் கொள்கையானது வாயுக்களின் இயக்கக் கொள்கை, மரபுவழி நிலை இயக்கவியல் ஆகியவற்றின் அடிப்படையில் அமைந்தது. ஆனால் தனிவினைவேகக் கொள்கையானது வெப்ப இயக்கவியல், புள்ளிவிவர நிலை இயக்கவியல் ஆகியவற்றின் அடிப்படையில் அமைந்தது; எனவே இது துல்லியமான முடிவுகளைத் தருகிறது.

2) இரு கொள்கைகளிலும், வினைபடு மூலக்கூறுகளுக்கிடையே மோதல்கள் ஏற்படுவதால் மட்டுமே வினை நடைபெற முடியும் என்ற கருத்து வலியுறுத்தப்பட்டது. இதன் தொடர்ச்சியாக மோதல் கொள்கை பயன்தரத்தக்க மோதல்களின் அடிப்படையில் வினைவேகத்தைக் கணக்கிடுகிறது. ஆனால், தனிவினை வேகக் கொள்கை மோதலினால் வினையும் கிளர்வுற்ற அணைவையும், அது சிதைவடையும் வேகத்தையும் கொண்டு வினைவேகத்தைக் கணிக்கிறது.

3) மோதல் கொள்கையானது மூலக்கூறுகளின் இடப்பெயர்ச்சி ஆற்றலை மட்டுமே கருதுவதால், எளிய மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நடைபெறும் வினைகளுக்கு மட்டும் பொருந்துகிறது. தனிவினை வேகக்கொள்கை இடப்பெயர்ச்சி ஆற்றலுடன், சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு ஆற்றல்களையும் கருத்தில் கொள்வதால், இது சிக்கலான மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நடைபெறும் வினைகளுக்கும் பொருந்துகிறது.

4) தனிவினை வேகக் கொள்கையின் அடிப்படையில்

$$\text{வேக மாறிலி } K = \frac{RT}{Nh} e^{AS^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}$$

$\Delta H^* = E$ (கிளர்வுகொள் ஆற்றல்) எனக் கொண்டால்,

$$K = \frac{RT}{Nh} e^{AS^*/R} e^{-E/RT} \dots \dots \dots (1)$$

மோதல் கொள்கையின் அடிப்படையில்

$$K = PZe^{-E/RT} \dots \dots \dots (2)$$

சமன்பாடுகள் (1) மற்றும் (2) ஐ ஒப்பிட்டால்,

$$PZe^{-E/RT} = \frac{RT}{Nh} e^{\Delta S^*/RT} e^{-E/RT}$$

$$\text{எனவே, } PZ = \frac{RT}{Nh} e^{\Delta S^*/R}$$

$$\text{எனவே, } P = \frac{RT}{ZNh} e^{\Delta S^*/R}$$

எனவே, மோதல் கொள்கையின் அடிப்படையில் கிடைத்த P என்ற நிகழ்தகவுக் குணகம், தனிவினை வேகக் கொள்கையின் அடிப்படையில் அமைந்த கிளர்வுறுதல் என்ட்ரோபி ΔS^* உடன் தொடர்புடையது என்பது அறியப்படுகிறது.

வினாக்கள் மற்றும் கணக்குகள்

1. ஒரு வினையின் வேகத்தைப் பாதிக்கும் பல்வேறு காரணிகள் யாவை? விளக்குக.

2. கீழ்க்கண்டவற்றை வரையறுக்க :

அ) வினைவகை

ஆ) வினைபடு மூலக்கூறுஎண்

இ) வினைவேக மாறிலி

ஈ) போலி முதல்வகைவினை

3. வினையின் வினைவகை மற்றும் மூலக்கூறுஎண் - இவற்றை வேறுபடுத்துக.

4. பூஜ்யவகைவினை என்பது யாது? எடுத்துக்காட்டு தருக.

இவ்வினையின் வினைவேக மாறிலிக்கான கோவையைத் தருவிக்க.

5. முதல்வகை வினையின் வேகமாறிலிக்கான கோவையை வருவிக்கவும். அதன் அலகு யாது?

6. இணைவுப்படி ஒன்று உடைய ஒரு வினையின் அரைச்சிதைவுக் காலம், வினைப்பொருளின் ஆரம்பச் செறிவைச் சார்ந்ததல்ல இதன் உண்மையை நிறுவுக

7. $2A \rightarrow$ வினைப்பொருள்கள் என்ற இரண்டாம்வகை வினையின் வேகமாறிலிக்கான கோவையை வருவிக்க.

8. இரண்டாம்வகை வினையில், வினைப்பொருட்களின் ஆரம்ப அடர்வுகள் வெவ்வேறாக இருக்கையில், வேகமாறிலிக்கான கோவையை வருவிக்க.

9. இரண்டாம்வகை வினைகளில், அரைமாற்ற நேரத்திற்கும், ஆரம்ப அடர்வுக்கும் உள்ள தொடர்பை வருவிக்க.

10. எஸ்டர் காரத்தால் நீராற்பகுப்படையும் வினையின் வேகமாறிலி சோதனை மூலம் எவ்வாறு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது? விவரிக்க.

11. சுக்ரோஸ் நீராற்பகுக்கப்படும் வினையின் வேகமாறிலியை ஆய்வு மூலம் எவ்வாறு கண்டறியலாம்? விளக்குக.

12. ஒரு வினையின் வினைவகையைத் தீர்மானிப்பதற்கான முறைகளை விவரிக்க.

13. வினைவேகத்தின் மீது வெப்பநிலையின் விளைவை விளக்குக.

14. வெப்பநிலையால் வினையின் வேகமாறிலி எவ்வாறு பாதிக்கப்படுகிறது என்பதைக் கூறும் அர்ரீனியஸ் சமன்பாட்டை வருவித்து விவரிக்க.

15. அர்ரீனியஸ் அளபுருக்களை நிர்ணயிக்கும் பரிசோதனை முறையை விளக்குக.

16. வேதியியல் வினைவேகம் பற்றிய மோதல் கொள்கையின் அடிப்படைக் கருத்துகள் யாவை? முதல்வகை மற்றும் இரண்டாம்வகை வினைகளை மோதல் கொள்கை எவ்வாறு விளக்குகிறது

17. இரு மூலக்கூறு வினையின் வேகமாறிலிக்கு மோதல் கொள்கை மூலம் ஒரு கோவையை வருவிக்க

18. ஒரு மூலக்கூறு வினைகள் பற்றிய லின்டமான் கொள்கையை ஆய்க

19. தனிவினை வேகக் கொள்கையை விரிவாக ஆய்க

20. குறிப்பு வரைக:

கிளர்வுற்ற அணைவு

கிளர்வுகொள் ஆற்றல்

கிளர்வுறுதல் எண்ட்ரோபி

கிளர்வுறுதல் என்தால்பி

கிளர்வுறுதல் கட்டில்லா ஆற்றல்

21. வாயு நிலையில் HI சிதையும் வினையை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு தனிவினைவேகக் கொள்கையை விளக்கவும்

22. தனிவினைவேகக் கொள்கை வாயிலாக இருமூலக்கூறு வினை ஒன்றின் வேகமாறிலிக்குண்டான கோவையைத் தருவிக்கவும்.

23. மோதல் கொள்கையையும், தனி வினைவேகக் கொள்கையையும் ஒப்பிடுக.

24. ஒரு இரண்டாம்வகை வினையில், இரண்டு வினைபொருள்களின் தொடக்க அடர்வுகள் ஒன்றாயிருக்கையில், $(0.1 \text{ மோல் லிட்டர்}^{-1})$ பாதிவினை நடக்க 15 நிமிடங்கள் ஆகிறது. வினைவேக மாறிலியைக் கணக்கிடவும். வினை 75% முற்றுப்பெற எவ்வளவு நேரம் ஆகும்?

$$(k = 0.667 \text{ மோல்}^{-1} \text{லிட்டர்}^{-1} \text{நிமிடம்}^{-1}; 45 \text{ நிமிடம்})$$

25. $A \rightarrow B + C$ என்ற வினையில் $A \rightarrow$ ன் அரைவாழ்வுக் காலம் 100 நிமிடங்கள். அந்த வினையின் வகை அ) ஒன்று, ஆ) பூஜ்யம் என்று கொண்டு வினைப்பொருள் 80% சிதைவடைவதற்கான காலங்களைக் கணக்கிடவும்.

(அ) 232.2 நிமி ஆ) 160 நிமிடம்)

26. சுக்ரோஸை 1N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் நீராற்பகுக்கும் வினையில் கிடைத்த அளவீடுகள் வருமாறு. இது முதல்வகை வினையென்பதை நிறுவுக.

நேரம் (நிமிடம்)	59.6	93.18	142.9	589.4
எஞ்சியுள்ள சுக்ரோஸ் %	80.3	71.0	59.1	11.1

27. ஒரு முதல்வகைவினையின் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் 103763.2 ஜூல்மோல்⁻¹ 55°C ல் வினைவேக மாறிலி 1.5×10^{-3} விநாடி⁻¹. 25°C -ல் வினைவேக மாறிலி யாது?

(3.267×10^{-5} விநாடி⁻¹)

28. ஒரு முதல்வகை வினையின் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் 104600 ஜூல்மோல்⁻¹. அதிர்வெண்குணகம் 5×10^{13} விநாடி⁻¹ எந்தக் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் வினையின் அரைமாற்ற நேரம் 10 நிமிடங்களாக இருக்கும்.

(328.3K)

29. இரு வினைகளின் அர்ரீனியஸ் அதிர்வெண் குணகங்கள் ஒத்த மதிப்புள்ளவை. அவற்றின் கிளர்வுகொள் ஆற்றல்கள் 5020.8 ஜூல்மோல்⁻¹ என்ற மதிப்பால் மாறுபடுகின்றன. 27°C ல் அவற்றின் வினைவேக மாறிலிகளுக்கிடையேயான விகிதத்தைக் காண்க.

(7.485 : 1)

30. ஒரு வேதிவினையின் வினைவேகமாறிலியின் அளவு 30°C -ல் இருப்பதைவிட 40°C -ல் இரட்டிப்பாகிறது. வினையின் கிளர்வுகொள் ஆற்றலைக் கணக்கிடு.

(13.06 கி.கலோரி)

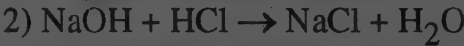
2. வேதிச் சமநிலை Chemical Equilibrium

மீளா வினைகள்

பல வேதி மாற்றங்கள் உடனடியாகவும் முற்றிலுமாகவும் நிகழ்கின்றன. ஒரே திசையில் நடைபெற்று வினைபடு பொருட்கள் முற்றிலுமாக வினைபொருட்களாக மாறிடும் வினைகள் மீளா வினைகள் எனப்படும்.

$A + B \rightarrow C + D$ என்று இவை குறிப்பிடப்படும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்



மீள்வினைகள்

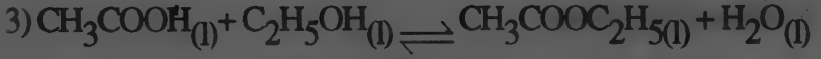
பல வேதிவினைகளில், வினை பொருட்களின் செறிவு போதுமான அளவு அதிகரித்ததும், அவை தம்முள் வினைபுரிந்து அவ்வினையின் வினைபடு பொருட்களை மீண்டும் உண்டாக்குகின்றன. A, B ஆகிய இரு பொருட்கள் வினைபுரிந்து C, D ஆகிய வினை பொருட்களைத் தரும் வினை முன்னோக்கு வினை எனப்படும். (Forward reaction) வினைபொருட்களான Cயும் D யும் வினைபடு பொருட்களாகி, A, B ஆகியவற்றை வினைபொருட்களாகத் தரும் வினை பின்னோக்கு வினை (Backward reaction) எனப்படும்.



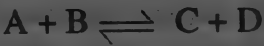
ஏக காலத்தில் முன்னோக்கியும் பின்னோக்கியும் நடைபெறும் வினைக்கு மீள்வினை என்று பெயர். ஒரு மீள் வினை

$A + B \rightleftharpoons C + D$ என்ற சமன்பாட்டின் மூலம் குறிக்கப்படும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்



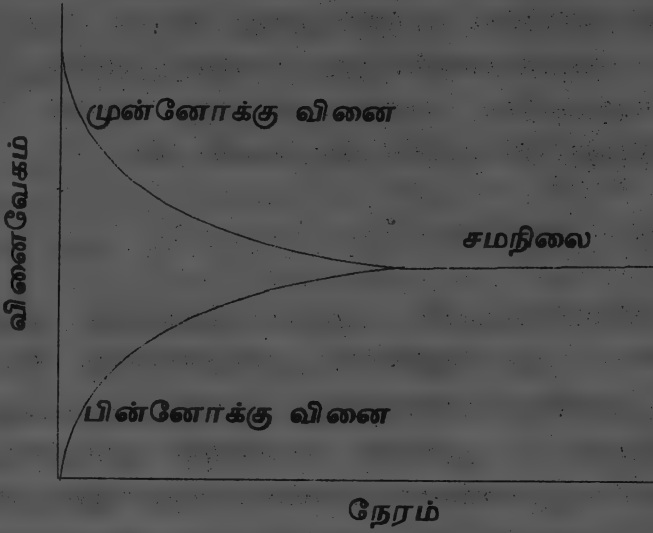
வேதிச்சமநிலை



ஒரு மூடிய வினைக் கலனில் A,B ஆகிய வினைபடு பொருட்களை எடுத்து வினையில் ஈடுபடச் செய்தால், முன்னோக்கு வினையின் மூலம் C,D ஆகிய வினை பொருட்கள் தோன்ற ஆரம்பிக்கும். நேரம் செல்லச் செல்ல A,B ஆகியவற்றின் செறிவுகள் குறையும்; C,D ஆகியவற்றின் செறிவுகள் அதிகரிக்கும். போதுமான அளவில் C,D ஆகியவை உண்டானதும், பின்னோக்கு வினையின் மூலம், அவை தம்முள் வினைபுரிந்து A,B ஆகியவற்றைத் தரும். அதன் விளைவாக முன்னோக்கு வினையின் வேகம் குறையும்; பின்னோக்கு வினையின் வேகம் அதிகரிக்கும். ஒரு கட்டத்தில், எதிரெதிர் வினைகளான இவற்றின் வினை வேகங்கள் சமமாகும். இந்நிலையே வேதிச் சமநிலை எனப்படும்.

வரைவிலக்கலணம்:

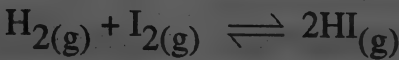
ஒரு மீள்வினையில் முன்னோக்கு வினையின் வேகமும் பின்னோக்கு வினையின் வேகமும் சமமாயிருக்கும் நிலை வேதிச்சமநிலை எனப்படும்.



சமநிலையில் முன்னோக்கு, பின்னோக்கு வினையின் வேகங்கள் சமமாயிருத்தல்

சமநிலையின் தன்மைகள்

1. மீள்வினையை வினைபடு பொருட்களைக் கொண்டு ஆரம்பித்தாலும் வினை பொருட்களைக் கொண்டு ஆரம்பித்தாலும், வேதிச்சமநிலையை அடையலாம்.



இந்த மீள் வினையின் சமநிலையை அடைய, மூடிய வினைக்கலனில் ஒரு மோல் ஹைட்ரஜனும் ஒரு மோல் அயோடினைக் கலந்து 448° வெப்பநிலையில் வினை நிகழ்த்தப்படுகிறது. 0.78 மோல் ஹைட்ரஜனும் 0.78 மோல் அயோடினும் வினைபுரிந்த பின் கிடைக்கும் சமநிலைக் கலவையில்

0.22 மோல் H_2 , 0.22 மோல் I_2 , 1.56 மோல் HI ஆகியவை உள்ளன. மாற்றாக, அதே வினைக்கலனில், 448° வெப்பநிலையில் 2 மோல்கள் HI வைக்கப்பட்டால், பின்னோக்கு வினைமூலம் எய்தப்படும் சமநிலையிலும் 0.22 மோல் H_2 , 0.22 மோல் I_2 , 1.56 மோல் HI ஆகியவையே உள்ளன.

2. திறந்த வினைக் கலத்தில் நிகழும் வினை சமநிலையை அடையாது. மூடிய கலனிலிருந்து வினைபடுபொருட்களோ, வினை பொருட்களோ சுற்றுப்புறத்திற்குத் தப்பிச் செல்ல இயலாமல் இருந்தால் மட்டுமே சமநிலைகிட்டும.

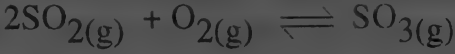


ஒரு வினைக்கலத்தில் மூடிய நிலையில் கால்சியம் கார்பனேட்டைச் துடுபடுத்தினால், சிதைவினால் விளைந்த CaO ம் CO_2 ம் வினைபட்டு மீண்டும் கால்சியம் கார்பனேட்டை உருவாக்குகின்றன. ஆனால், கால்சியம் கார்பனேட்டைத் திறந்த வெளியில் தூடாக்கினால் வினை பொருட்களுள் ஒன்றான CO_2 வாயு வெளியேறி CaO உடன் தொடர்பு அற்றுப் போகும். எனவே இவ்வினையில் கால்சியம் கார்பனேட்டின் சிதைவு ஏறத்தாழ முற்றுப்பெறும்.

வினைபடு பொருட்களும் வினைபொருட்களும் திரவங்களாக ஒரே நிலைமையில் இருந்தால், திறந்த வினைக்கலனிலும் சமநிலை கிடைக்கும். (உம்) எஸ்டராக்கல்.



3. மீள்வினையில் வினையுக்கியைப் பயன்படுத்தினால் அது முன்னோக்கு வினையையும் பின்னோக்கு வினையையும் சம அளவில்தான் விரைவுபடுத்தும். எனவே சமநிலை துரிதமாக எய்தப்படுமேயன்றி, அந்நிலையில் வேறு மாற்றங்கள் ஏற்படாது.



என்ற வினை 500°C வெப்பநிலையில் மிக மெதுவாக நடந்து சமநிலையை அடையும். பிளாட்டினம் அல்லது வனேடியம் பென்ட்டாக்சைடை வினையூக்கியாக இவ்வினையில் சேர்த்தால் விரைவாகச் சமநிலை உண்டாகும். ஆனால் வினையூக்கி உடனிருந்தாலும் இல்லாவிட்டாலும் சமநிலையில் சல்பர் டிரையாக்சைடின் வினைச்சலில் மாற்றம் இருக்காது.

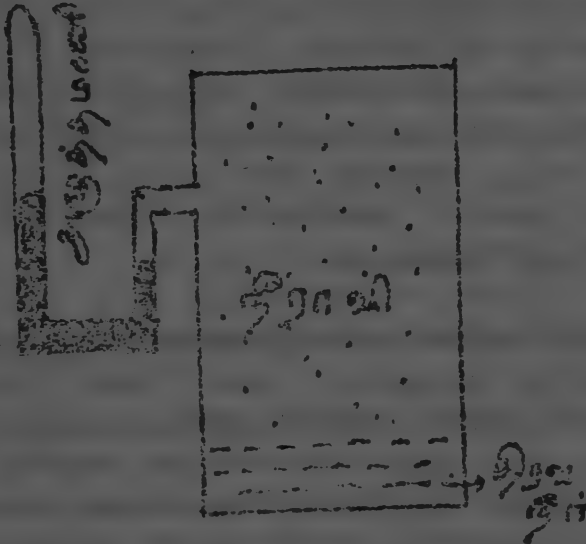
4. குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், வேதிச் சமநிலையில் கண்டுணரக் கூடிய பண்புகளான அழுத்தம், செறிவு, அடர்த்தி, நிறம் ஆகியவை மாறாதிருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ என்ற வினையில், ஒரு மோல் ஹைட்ரஜன் வாயுவும் ஒரு மோல் அயோடினும் ஒரு லிட்டர் கொள்ளவுள்ள குடுவையில் கலந்து கொதிக்கும் சல்பர் தொட்டியில் (சல்பர் கொதிநிலை 448°C) வைக்கப்படுகின்றன. 448°C வெப்பநிலையில், பல மணி நேரம் வினை நிகழ்ந்தபின், சமநிலைக் கலவையில் 0.22 மோல் H_2 0.22 மோல் I_2 , 1.56 மோல்கள் HI ஆகியவை உள்ளன என கண்டறியப்படுகிறது. அதே வெப்பநிலையில், பல நாட்கள் கலவை வைக்கப்பட்டிருந்தாலும் இச்சமநிலைச் செறிவு மாறாது. $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ (நிறமற்ற வாயு) $\rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ (அடர் செம்பழுப்பு நிறவாயு) இவ்வினையில் சமநிலையில், நிறம் மாறாதிருப்பதைக் காணலாம்.

5. வேதிச் சமநிலை ஓர் இயங்கு சமநிலையாகும். சமநிலையில், மீள் வினையில் சம்பந்தப்பட்ட எல்லா வேதிப் பொருட்களும் தோன்றும் வேகத்திலேயே அழியும்; அதாவது அவற்றின் செறிவில் மாற்றமேற்படாது. அதனால் வினையேதும் நிகழாதது போன்ற தோற்றம் ஏற்படும். ஆனால் இரு திக்குகளிலும் வினைகள் சம வேகத்தில் நிகழ்ந்தவாறே உள்ளன. இதனை எடுத்துக்காட்ட, ஒரு மூடிய கலத்தில் 573K வெப்பநிலையிலும் 30 வளிமண்டல அழுத்தத்திலும் $1:3$ கன அளவு விகிதத்தில் தாய ஹைட்ரஜனும் ஹைட்ரஜனும் வினையில் ஈடுபடுத்தப்படுகின்றன. சமநிலை எய்தப்பட்டதும், வினைக்கலத்தில் 7% எடை விழுக்காடுடைய அமோனியா உள்ளது. அதே வெப்பநிலையிலும் அழுத்த நிலையிலும்,

வினைக்கலத்தில் முதலில் அமோனியாவை எடுத்துக் கொண்டாலும் சமநிலைக் கலவையின் எடையில் 93% நைட்ரஜன், ஹைட்ரஜன் வாயுக்களும்; 7% அமோனியாவும் இருக்கும். இந்நிலையில் சிறிதளவு கதிரியக்க நைட்ரஜனை (N_2^*) வினைக்கலத்தில் புகுத்தினால், சற்றுநேரம் கழித்து, அதிலிருந்து பிரித்தெடுக்கப்படும் அமோனியாவிலும் கதிரியக்க நைட்ரஜன் இருப்பது காணப்படும். இதன்மூலம், வினை நிகழாதது போல் தோன்றினாலும் முன்னோக்கு வினையும் பின்னோக்கு வினையும் சம வேகத்தில் நிகழ்ந்தவாறே உள்ளன என்று அறியப்படுகிறது. சமநிலையைப் பாதிக்கக்கூடிய சூழ்நிலை ஏற்பட்டால், அச்சூழ்நிலை நீங்கியதும் சமநிலை இயல்பு நிலைக்கு மீளும்.

6. சமநிலையில், அமைப்பின் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம் $\Delta G = 0$ ஆகவே, என்தால்பி மாற்றம் $\Delta H = T\Delta S$ (T - வெப்பநிலை; ΔS - என்ட்ரோபி மாற்றம்)

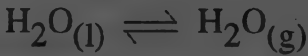
இயற்பிய மாற்றங்களில் இயங்கு சமநிலை



நீராவி அழுத்தம்

1. மூடிய கலத்தில்நீரை ஆவியாக்குதல் : காற்று நீக்கப்பட்ட ஒரு மூடிய கலத்தில் அறை வெப்பநிலையில் சிறிது நீர்

வைக்கப்பட்டால், அது ஆவியாக மாறும். நீராவி உண்டாவதால், கலத்தில் அழுத்தம் அதிகரிப்பது அழுத்தமானி மூலம் புலனாகும். இவ்வாறு சிறிது நேரத்திற்குத் தொடர்ச்சியாக அதிகரித்த அழுத்தம் ஒரு கட்டத்தில் மாறாதிருக்கும். வெப்பநிலை மாறாமல் இருந்தால், அழுத்தமும் மாறாமலேயே நிரந்தரமாக எவ்வளவு நேரத்திற்கும் இருக்கும். இச்சமநிலையில் நீர் ஆவியாகும் வேகமும், நீராவி குளிர்ந்து திரவமாகும் வேகமும் சமமாக இருக்கும்.



2. சமநிலையின் போது பூரிதக் கரைசலில் கரைபொருள் கரைப்பானில் கரையும் வேகமும், அது கரைசலிலிருந்து வெளிப்பட்டுத் திரும்பப் படிக்கமாகும் வேகமும் சமமாக இருக்கும்.

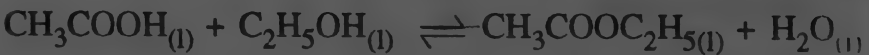
3. உறைநிலையில், திரவம் குளிர்ந்து உறைந்து திண்மமாகும் வேகமும், திண்மம் உருகித் திரவமாகும் வேகமும் சமமாக இருக்கும்.

வேதிச் சமநிலையின் வகைகள்

வினைபடு பொருட்கள், வினை பொருட்கள் ஆகியவற்றின் நிலைமைகளின் அடிப்படையில் சமநிலை இருவகைப்படும்.

அ. ஒரு படித்தான சமநிலை (Homogeneous Equilibrium)
சமநிலையிலிருக்கும் வினைபடு பொருட்களும் வினை பொருட்களும் ஒரே நிலைமையில் இருக்கும்.

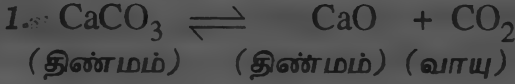
(உ-ம்) $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$ என்ற வினையில் அனைத்தும் வாயு நிலையில் உள்ளன.



என்ற வினையில், வினைபடு பொருட்களும் வினைபொருட்களும் திரவ நிலையில் உள்ளன.

ஆ) பல படித்தான சமநிலை (Heterogeneous equilibrium)

சமநிலையில் வினைபடு பொருட்களும் வினைபொருட்களும் வெவ்வேறு நிலைமைகளில் இருத்தல் பலபடித்தான சமநிலை எனப்படும்.



நிறை தாக்க விதி (Law of mass action)

1864ம் ஆண்டு, குல்ட்பர்க் (Guldberg), வாகே (Waage) என்ற இரு நார்வே நாட்டு விஞ்ஞானிகளால் இவ்விதி உரைக்கப்பட்டது. நிறைதாக்க விதிப்படி,

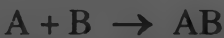
1. ஒரு வேதிப் பொருள் வினைபுரியும் வேகம், அதன் செயற்படு பொருண்மைக்கு (activemass) நேர்விகிதத்தில் இருக்கும்.



இவ்வினையின் வேகம் $\propto [A]$

ஒரு பொருளின் செயற்படு பொருண்மை, அதன் நாய்பாட்டை சதுர அடைப்பினுள் இடுதலால் குறிக்கப்படும்.

2, வெப்பநிலை மாறா நிலையில் ஒரு வேதிவினையின் வேகம், அதன் வினைபடு பொருட்களின் செயற்படு பொருண்மைகளின் பெருக்குத் தொகைக்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும்.

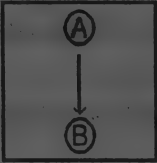
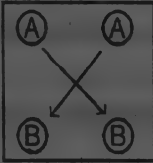
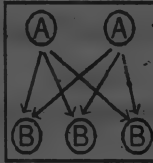
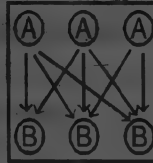


இவ்வினையின் வேகம் $\propto [A] [B]$

செயற்படு பொருண்மையை மோலார் செறிவிற்குச் சமமாகக் கருதலாம். ஒரு டெ.மீ³ கன அளவிலுள்ள மோல்களின் எண்ணிக்கையே மோலார் செறிவு (மோல் டெ.மீ⁻³) எனப்படும். திண்மங்கட்குச் செயற்படு பொருண்மையின் மதிப்பு ஒன்றாகும்.

இயக்கப் பண்புக் கொள்கை மூலம் நிறைதாக்க விதிக்கான விளக்கம்

இயக்கப்பண்புக் கொள்கையின் அடிப்படையில் நிறைதாக்க விதிக்குரிய விளக்கம் காணமுடியும். வினையில் ஈடுபடும் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே மோதல்கள் ஏற்படுவதால் தரன் வேதிவினை நிகழ்வதாக, இயக்கப்பண்புக் கொள்கையின் அடிப்படையில், கருதப்படுகிறது. சில மோதல்கள் பலன் தராது போகலாம்; ஆயினும், வேதிவினையின் வேகம் ஓரலகு கன அளவில் நிறைந்துள்ள வினைபடு பொருட்களின் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நடைபெறும் மோதல்களின் எண்ணிக்கையைச் சார்ந்திருக்கும். இதை விளக்க, ஓரலகு கன அளவுள்ள நான்கு பெட்டிகள் அனுமானிக்கப்படுகின்றன. ஒவ்வொன்றிலும் வெவ்வேறு எண்ணிக்கையில் வினைபடு பொருட்களின் (A,B) மூலக்கூறுகள் அடைக்கப்படுகின்றன.

	பெட்டி 1	பெட்டி 2	பெட்டி 3	பெட்டி 4
				
Aயின் எண்ணிக்கை	1	2	2	3
Bயின் எண்ணிக்கை	1	2	3	3
மோதல்கள்	1x1=1	2 x 2 = 4	2 x 3 = 6	3 x 3 = 9

ஒரு விநாடியில், இரு வினைபடு பொருட்களின் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே நடைபெறும் மோதல்கள், ஓரலகு கன அளவிற்குள் அடைப்பட்டுள்ள இரு வினைபடு பொருட்களின் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைகளின் பெருக்குத் தொகைக்குச் சமமாக இருக்கும். ஓரலகு கன அளவில் நிறைந்துள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அல்லது மோல்களின் எண்ணிக்கை மோலார் செறிவாகும். மொத்தத்தில் (A,B) ஆகியவற்றுக்கிடையே நடைபெறும் வினைவேகம் α மூலக்கூறு மோதல்களின் எண்ணிக்கை α வினைபடு பொருட்களின் மோலார் செறிவுகளின் பெருக்குத் தொகை அல்லது,

வினைவேகம் α வினைபடுபொருட்களின் மோலார் செறிவுகளின் பெருக்குத் தொகை.

வினைவேகம் $\propto [A][B]$ இதுவே நிறை தாக்க விதியுமாகும்.

சமநிலை மாநிலி (Equilibrium Constant)

$A + B \rightleftharpoons C + D$ என்ற மீள்வினை எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது.

சமநிலையில் $[A], [B], [C], [D]$ என்பவை மோலார் செறிவுகளைக் குறிக்கும். நிறைதாக்க விதிப்படி,

முன்னோக்கு வினையின் வேகம் $\propto (A)(B)$

$$= K_1 [A][B]$$

பின்னோக்கு வினையின் வேகம் $\propto (C)(D)$

$$= K_2 [C][D]$$

K_1, K_2 என்பவை இரு வினைகளின் வினை வேகமாறிலிகளாகும்.

சமநிலையில்,

முன்னோக்கு வினையின் வேகம் = பின்னோக்கு வினையின் வேகம்

$$\text{ஆகவே, } K_1 [A] [B] = K_2 [C] [D]$$

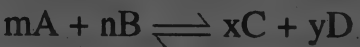
அல்லது,

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

K_1, K_2 ஆகியவை மாறிலிகளாதலால், K_1/K_2 விகிதமும் மாறிலியாகும். இரு போக்கு வினை வேக மாறிலிகளின் விகிதம் சமநிலை மாறிலி எனப்படும். வினை நிகழும் போதான வெப்பநிலை மாறாதிருக்கையில், இது மாறுவதில்லை. இந்தச் சமநிலை மாறிலி வினைபடு பொருட்கள், வினை பொருட்கள் ஆகிவற்றின் மோலார் செறிவைச் சார்ந்தது என்பதைக் குறிக்க, இது K_C என்று குறிப்பிடப்படும்.

$$K_C = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

m எண்ணிக்கையுள்ள A மூலக்கூறுகள், n எண்ணிக்கையுள்ள B மூலக்கூறுகளுடன் வினைபுரிந்து, x எண்ணிக்கையுள்ள C மூலக்கூறுகளையும் y எண்ணிக்கையுள்ள D மூலக்கூறுகளையும் கொடுக்குமானால், இந்த வினையின் சமநிலை மாறிலியைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் அறியலாம்.



$$K_C = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^x [D]^y}{[A]^m [B]^n}$$

இச்சமன்பாடு சமநிலை விதி எனப்படும்.

பகுதி அழுத்தம் சார்ந்த சமநிலை மாறிலி

வினைபடு பொருட்கள், விளைபொருட்கள் ஆகிய அனைத்தும் வாயுக்களாக இருப்பின், சமநிலைமாறிலியைக் கணக்கிட வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்களின் மதிப்புகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இச்சமநிலை மாறிலி K_P என்று குறிப்பிடப்படுகிறது. சமநிலையில் P_A, P_B, P_C, P_D என்பன சமநிலையில் முறையே A, B, C, D ஆகியவற்றின் பகுதி அழுத்தங்கள் எனில், $mA + nB \rightleftharpoons xC + yD$ என்ற மீள்வினைக்கு

$$K_P = \frac{[P_C]^x [P_D]^y}{[P_A]^m [P_B]^n}$$

சமநிலை மாறிலிகளின் வரைவிலக்கணம்

K_C :- வெப்பநிலை மாறா நிலையில், ஒரு மீள்வினையின் விளை பொருட்களின் செயற்படு பொருண்மைகளின் (மோலார் செறிவுகளின்) பெருக்குத் தொகைக்கும் வினைபடு பொருட்களின் செயற்படு பொருண்மைகளின் பெருக்குத் தொகைக்கும் உள்ள விகிதம் செறிவு சார்ந்த சமநிலை மாறிலி K_C எனப்படும்.

K_P :- வெப்ப நிலை மாறா நிலையில், ஒரு மீள் வினையில் வாயுநிலையிலிருக்கும் விளைபொருட்களின் பகுதி அழுத்தங்களின் பெருக்குத் தொகைக்கும், அதே நிலையில் இருக்கும் வினைபடு பொருட்களின் பகுதி அழுத்தங்களின் பெருக்குத் தொகைக்கும் உள்ள விகிதம் பகுதி அழுத்தம் சார்ந்த சமநிலை மாறிலி K_P எனப்படும்.

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ என்ற மீள்வினைக்கு

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3}$$

$$K_P = \frac{[P_{NH_3}]^2}{[P_{N_2}] \times [P_{H_2}]^3}$$

இவை தவிர, மோல் பின்னம் சார்ந்த சமநிலைமாறிலி,

$$K_P = \frac{[x_C]^x [x_D]^y}{[x_A]^m [x_B]^n}$$

x_A, x_B, x_C, x_D ஆகியவை முறையே A, B, C, D ஆகியவற்றின் மோல் பின்னங்கள்.

சமநிலை மாறிலியின் அலகுகள்

செறிவுகள் மோல் டெம்⁻³ அலகிலும், பகுதி அழுத்தங்கள் Nm⁻² அலகிலும் குறிப்பிடப்படுகின்றன. K_P, K_C ஆகியவற்றின் அலகுகள் குறிப்பிட்ட வினையைப் பொருத்து அமையும்.

1) $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ இம்மீள்வினையில் வினைபடு பொருட்களுக்கும் விளைபொருட்களுக்கும் மோல்களின் எண்ணிக்கை சமமாக உள்ளன. அவ்வாறாயின் K_P, K_C ஆகிய மதிப்புகளுக்கு அலகு கிடையாது.

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2] [I_2]} = \frac{[\text{mol dm}^{-3}]^2}{[\text{mol dm}^{-3}][\text{mol dm}^{-3}]} \rightarrow \text{அலகு கிடையாது}$$

$$K_P = \frac{[P_{HI}]^2}{P_{H_2} P_{I_2}} = \frac{[\text{Nm}^{-2}]^2}{[\text{Nm}^{-2}][\text{Nm}^{-2}]} \rightarrow \text{அலகு கிடையாது}$$

2) $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ இந்த மீள்வினையில், வினைபடு பொருட்களின் மோல் எண்ணிக்கையும், விளை பொருட்களின் மோல் எண்ணிக்கையும் சமமாகா.

$$K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{[\text{mol dm}^{-3}]^2}{[\text{mol dm}^{-3}]} = \text{மோல் டெம்}^{-3}$$

$$K_P = \frac{[\text{P}_{\text{NO}_2}]^2}{\text{P}_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{[\text{Nm}^{-2}]^2}{[\text{Nm}^{-2}] [\text{Nm}^{-2}]} = \text{Nm}^{-2}$$

3) $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$ இவ்வினையிலும் வினைபடு பொருட்கள், வினைபொருட்கள் ஆகியவற்றின் மோல் எண்ணிக்கைகள் சமமாக இல்லை.

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{[\text{mol dm}^{-3}]^2}{[\text{mol dm}^{-3}][\text{mol dm}^{-3}]^3} = \text{mol}^{-2}\text{dm}^6$$

$$K_P = \frac{[\text{P}_{\text{NH}_3}]^2}{\text{P}_{\text{N}_2} \times \text{P}_{\text{H}_2}^3} = \frac{[\text{Nm}^{-2}]^2}{[\text{Nm}^{-2}] \times [\text{Nm}^{-2}]^3} = [\text{Nm}^{-2}]^{-2}$$

ஆனால், புழக்கத்தில் K_P, K_C ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் மட்டுமே குறிக்கப்படுகின்றனவேயன்றி, அலகுகள் குறிப்பிடப் படுவதில்லை.

சமநிலை மாறிலியின் தன்மை

1. வெப்பநிலை மாறா நிலையில் சமநிலை மாறிலி K மாறாத மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும்; வேதிவினையில் சம்பந்தப்பட்ட பொருட்களின் அழுத்தம், செறிவு ஆகியவற்றைச் சார்ந்திராது. வினையூக்கி அல்லது மந்த வாயுக்கள் ஏதேனும் உடனிருந்தாலும் அதன் மதிப்பு பாதிக்கப்படாது.

2. சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு சமநிலையில் உள்ள மீள்வினைகட்கு மட்டுமே செல்லத்தக்கது.

3. ஒரு வினை நடைபெறும் அளவை வினைப்பொருட்கள், வினைபொருட்கள் ஆகியவற்றின் செறிவுகள் எவ்வாறு பாதிக்கும் என்பதற்குச் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு ஓர் அளவு கோலாகும்.

4. K யின் மதிப்பு அதிகமாக இருந்தால் வினை பொருட்களின் செறிவு அதிகமாக இருக்கும்; அதாவது, முன்னோக்கு வினை நிகழ ஆதரவான சூழ்நிலை இருந்துள்ளது என்பதை அறியலாம். Kயின் மதிப்பு குறைவாக இருந்தால், பின்னோக்கு வினை நிகழும் சூழ்நிலை உள்ளது என்று அறியலாம்.

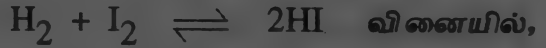
நிறை தாக்க விதியை மெய்ப்பித்தல்

1899-ம் ஆண்டில் பொடென்ஸ்டீன் (Bodenstein) என்பவர்



என்ற வினையை ஆய்வு செய்ததன் மூலம் நிறை தாக்க விதியை மெய்ப்பித்துக் காட்டினார்.

அச்சோதனையில் V டெமீ³ கொள்ளவுள்ள வினைக்கலத்தில் நடக்கும்



ஆரம்ப நிலைச் செறிவு $\frac{a}{V} \quad \frac{b}{V} \quad 0$

சமநிலைச் செறிவு $\frac{a-x}{V} \quad \frac{b-x}{V} \quad \frac{2x}{V}$

அதாவது, V டெமீ³ கொள்ளவுள்ள வினைக்கலத்தில் ஆரம்பத்தில் a மோல் ஹைட்ரஜனும் b மோல் அயோடினும் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன. சமநிலை எய்தப்படும் போது, x மோல் ஹைட்ரஜனும் x மோல் அயோடினும் வினைபுரிந்து 2x மோல் ஹைட்ரஜன் அயோடைடைத் தந்துள்ளன. எனவே சம நிலையிலுள்ள H₂, I₂, HI ஆகியவற்றின் செறிவுகள் முறையே

$$\frac{a-x}{V}, \frac{b-x}{V}, \frac{2x}{V} \quad \text{ஆகும்.}$$

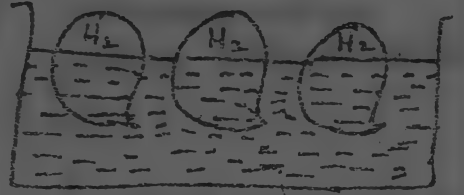
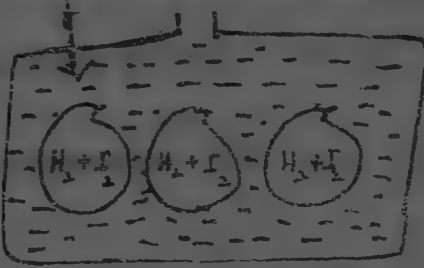
நிறைத்தாக்க விதிப்படி,

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$= \frac{[2x/V]^2}{\left[\frac{a-x}{V}\right]\left[\frac{b-x}{V}\right]}$$

$$K_C = \frac{[4x]^2}{(a-x)(b-x)}$$

கொதிக்கும் சல்ஃபர் 448°C



முனை மூடிய மூன்று குமிழ்களில் வெவ்வேறு அளவுகளில் ஹைட்ரஜனும் அயோடினும் நிரப்பப்பட்டு கொதிக்கும் சல்ஃபரில் (கொதி நிலை 448°C) அமிழ்த்தி வைக்கப்படுகின்றன. சமநிலை எய்தப்பட்டதும் சமநிலைக் கலவையைத் திடீரெனக் குளிர்ப்பதன் மூலம் சமநிலையில் வினை நிலைக்கச் செய்யப்படுகிறது. குமிழ்களை KOH தொட்டியினுள் கவிழ்த்து அமிழ்த்தி முனையைத் திறந்தால் வினையில் ஈடுபட்டது போக எஞ்சிய அயோடினும், வினைபொருளான ஹைட்ரஜன் அயோடைடும் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடால் உறிஞ்சப்படுகின்றன. எஞ்சிய ஹைட்ரஜனின் அளவு அளக்கப்படுகிறது. பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடில், கரையாதிருக்கும் ஹைட்ரஜனின் மோல் எண்ணிக்கை $a-x$ ஆகும். a என்பது ஹைட்ரஜனின் ஆரம்பநிலை மோல் எண்ணிக்கை. இவை இரண்டும் தெரிந்த மதிப்புகளை உடையதால், வினையில் ஈடுபட்ட அளவான x மோல்களின்

மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். அயோடினின் ஆரம்பநிலை மோல் b எண்ணிக்கை என்பதும் தெரிந்த மதிப்புடையதாகும். குமிழ்களின் கொள்ளவு V டெமீ³ எனில், சமநிலை மாநிலி

$$K_C = \frac{[4x]^2}{(a-x)(b-x)}$$

என்ற சமன்பாட்டின் மூலம் கணக்கிடப்படும். மூன்று குமிழ்களிலும் a , b ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் வெவ்வேறாக எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டிருந்தன. அந்தந்த மதிப்புகளைப் பதிலீடு செய்து கணக்கிட்டால், எல்லா குமிழ்களிலும் K_C யின் மதிப்பு மாறாதிருப்பது கண்டறியப்பட்டது. இவ்வாறு நிறை தாக்க விதி மெய்ப்பிக்கப்பட்டது.

K_P , K_C , K_X ஆகியவற்றிற்கிடையே தொடர்பு

1) $K_P - K_C$ தொடர்பு

ஒரு சீர்மை வாயுவிற்கு $PV = nRT$ (n - மோல்களின் எண்ணிக்கை)

$$P = \frac{n}{V} RT$$

$$= CRT \quad (C - \text{மோலார் செறிவு})$$



$$K_P = \frac{P_C^x \times P_D^y}{P_A^m \times P_B^n}$$

$P = CRT$ என்ற தொடர்பை இதில் பதிலீடு செய்தால்,

$$K_P = \frac{(CRT)_C^x \times (CRT)_D^y}{(CRT)_A^m \times (CRT)_B^n}$$

$$= \frac{C_C^x \times C_D^y}{C_A^m \times C_B^n} \times \frac{(RT)^x (RT)^y}{(RT)^m (RT)^n}$$

$$\text{ஆனால்} = \frac{C_C^x \times C_D^y}{C_A^m \times C_B^n} = K_C \text{யாகும்.}$$

$$\text{எனவே, } K_P = K_C \times RT^{(x+y) - (m+n)}$$

விளைபொருட்களின் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கும் வினைபடு பொருட்களின் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கும் உள்ள வேறுபாடு Δn என்று குறிக்கப்படும்.

$$\Delta n = (x + y) - (m + n)$$

$$\therefore K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$$

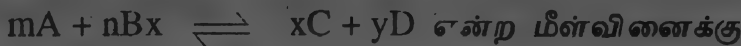
$$\Delta n = 0 \text{ எனில், } K_P = K_C$$

இத்தகைய தொடர்புடைய வினைகள் முதல் வகை வினைகள் (First type) எனப்படும்.

$$\Delta n \neq 0 \text{ எனில், } K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$$

இத்தொடர்பின் மூலம் K_P அல்லது K_C ஏதாவதொன்றின் மதிப்பு அறியப்பட்டால் மற்றொன்றைக் கணக்கிட முடியும். இத்தகைய வினைகள் இரண்டாம் வகை வினைகள் (Second type) எனப்படும்.

2) $K_P - K_X$ தொடர்பு



$$K_P = \frac{P_C^x \times P_D^y}{P_A^m \times P_B^n}$$

பகுதி அழுத்தங்களுக்கும் மொத்த அழுத்தத்திற்கும் இடையிலான தொடர்பு $P_A = x_A \times P$; $P_B = x_B \times P$; $P_C = x_C \times P$; $P_D = x_D \times P$; என்பதாகும். x_A, x_B, x_C, x_D என்பவை $[A][B][C][D]$ ஆகியவற்றின் மோல்பின்னங்களாகும். P என்பது மொத்த அழுத்தம்.

ஆகவே,

$$K_p = \frac{(x_C \times P)^x \times (x_D \times P)^y}{(x_A \times P)^m \times (x_B \times P)^n}$$

$$= \frac{x_C^x \times x_D^y}{x_A^m \times x_B^n} \times P^{(x+y) - (m+n)}$$

ஆனால் $\frac{x_C^x \times x_D^y}{x_A^m \times x_B^n} = K_x$ ஆகும்

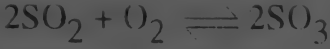
எனவே $K_p = K_x \times P^{\Delta n}$

K_p, K_c ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் வெப்பநிலையை மட்டும் சார்ந்தவை. ஆனால் K_x ன் மதிப்போ மொத்த அழுத்தத்தையும் வெப்பநிலையையும் சார்ந்தது.

சமநிலை மாறிலியைப் பாதிப்பன

1. வினைபடு பொருட்களின் அல்லது வினைபொருட்களின் செறிவை மாற்றுதல்

சமநிலைக் கலவையின் ஏதேனும் ஒரு கூறின் செறிவு மாற்றப்பட்டால், சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு மாறாதிருக்கும் பொருட்டு மற்றெல்லாக் கூறுகளின் செறிவுகளும் மாறும். எடுத்துக்காட்டாக,



என்ற மீள்வினையின் சமநிலையில் SO_2 அல்லது O_2 அதிக அளவில் உட்புகுத்தப்பட்டால், முன்னோக்கு வினை அதிக அளவில் நடைபெற்று மேலும் அதிக அளவு SO_3 வாயுவை உண்டாகச் செய்வதன் மூலம் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு மாறாதிருக்கச் செய்யப்படும். மாறாக, அமைப்பினுள் SO_3 வாயு சேர்க்கப்பட்டால் அதன் பிரிகை அதிக அளவில் நடைபெற்று அதிக அளவில் SO_2, O_2 ஆகியவை உண்டாக்கப்படும். அப்போதும் சமநிலைமாறிலியின் மதிப்பு மாறாது.

2. அழுத்தத்தை மாற்றாதல்

வாயுக்கள் சம்பந்தப்பட்ட அமைப்பில் அழுத்தத்தை மாற்றினால், சமநிலைக் கலவையின் செறிவிலும் மாற்றம் ஏற்படும். மீள்வினை முதல் வகையைச் சேர்ந்ததாயின், அதாவது, வினைபடு பொருட்களின் மற்றும் விளைபொருட்களின் மோல்களின் எண்ணிக்கை சமமாக இருப்பின், சமநிலையில் அழுத்த மாற்றத்தால் எந்த பாதிப்பும் ஏற்படாது. இந்நிலை



ஆகிய மீள்வினைகட்குப் பொருந்தும்.

இரண்டாம் வகையைச் சேர்ந்த மீள்வினைகட்கு, அழுத்தத்தை மாற்றுவதால் சமநிலையில் பாதிப்பு ஏற்படும்.

அ) வினையின் போது மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை குறைந்தால், அழுத்தம் அதிகரிக்கும்போது, முன்னோக்கு வினை நிகழும் சாத்தியம் அதிகமாகும். எடுத்துக்காட்டாக, $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ என்ற மீள்வினை சமநிலையில் இருக்கும்போது,

அழுத்தத்தை அதிகரித்தால், அமோனியா கூடுதலான அளவில் உண்டாகும். 100atm அழுத்தத்தில் சமநிலைக் கலவையில் 75% நைட்ரஜன் - ஹைட்ரஜன் கலவைகளும் 25% அமோனியாவும் இருக்கும். 160atm அழுத்தத்தில் இவ்விழுக்காடு 67%, 23% எனவும், 300atm அழுத்தத்தில் முறையே 52%.48% எனவும் இருக்கும்.

ஆ) வினையின் போது மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அதிகரித்தால், பின்னோக்கு வினைக்குச் சாதகமாக அழுத்த மாற்றம் அமையும். எடுத்துக்காட்டாக, $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ என்ற வினை சமநிலையில் இருக்கும் போது அழுத்தத்தை அதிகரித்தல் பிரிகையைத் தடுக்கும். அல்லது, NO_2 இணைந்து N_2O_4 உருவாதல் அதிகரிக்கும்.

3. வெப்பநிலையை மாற்றாதல்

சமநிலையிலுள்ள அமைப்பின் வெப்பநிலையை மாற்றுவதன் மூலம், முன்னோக்கு வினையின் வேகமும், பின்னோக்கு வினையின் வேகமும் வெவ்வேறான அளவுகளில் பாதிக்கப்படும். எனவே சமநிலை மாறிலியும் பாதிக்கப்படும்.



போன்ற மீள்வினைகள் வெப்பம் உறிஞ்சு வினைகள் எனவே வெப்பநிலை அதிகரித்தால், வெப்பம் உட்கொள்ளப்படும் திசையில் நடைபெறும் வினை நிகழச் சாதகமாகும். அதாவது NC உண்டாதல் அதிக அளவில் நிகழும்.



போன்ற மீள்வினைகள் வெப்பம் உமிழும் வினைகள் எனவே வெப்பநிலை, அதிகரித்தால் முன்னோக்கு வினை நிகழ்தல் பாதிக்கப்படும். அதிகரிக்கப்படும் வெப்பத்தை; உட்கொண்டு அமோனியா பிரிகையடைதலே அதிக அளவில் நிகழும்.

4. மந்தப் பொருட்களைச் சேர்த்தல்

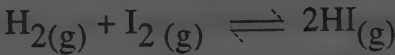
முன்னோக்கு வினையிலோ பின்னோக்கு வினையிலோ பங்கேற்காத ஒரு மந்தப் பொருளை உடன் சேர்த்தால் அ) சமநிலை மாறிலிச் சமன்பாட்டில் அழுத்தம், கனஅளவு ஆகியவற்றைக் குறிக்கும் உறுப்புகள் ஏதும் இடம் பெறாவிட்டால், எந்த பாதிப்பும் ஏற்படாது. ஆ) சமநிலை மாறிலி, அமைப்பின் மொத்த அழுத்தம், கனஅளவு ஆகியவற்றின் மதிப்புகளைச் சார்ந்திருந்தால், மந்த வாயுவால் பாதிப்பு ஏற்படும்.

ஒருபடித்தான சமநிலைகட்கு நிறைதாக்க விதியைப் பயன்படுத்துதல்
முதல் வகை வினைகள்

வினைபடு பொருட்களின் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கையும் விளைபொருட்களின் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கையும் சமமாக இருக்கும் வினைகள் முதல்வகை வினைகள் எனப்படும்.

(i) ஹைட்ரஜன் அயோடைடு தொகுப்பு வினை

வெப்பநிலையும் அழுத்தமும் மாறா நிலையில், ஒரு பருமனளவான ஹைட்ரஜன் வாயுவும், ஒரு பருமனளவான அயோடின் வாயுவும் கூடி வினையுற்று இரண்டு பருமனளவான ஹைட்ரஜன் அயோடைடு வாயுவை விளைவிக்கின்றன.



வினையின் K_C மதிப்பு :

V டெமீ³ கொள்ளளவில், வினை ஆரம்பத்தில் a மோல் ஹைட்ரஜனும் b மோல் அயோடினும் இருப்பதாகக் கொண்டால், சமநிலையை எய்த X மோல் ஹைட்ரஜனும் X மோல் அயோடினும் இணைந்து 2X மோல்கள் HI கிடைக்கும். சம நிலையிலுள்ள H_2 , I_2 , HI ஆகியவற்றின் செறிவுகள் முறையே

செறிவுகள் முறையே $\frac{a-x}{V}$, $\frac{b-x}{V}$, $\frac{2x}{V}$ மோல் டெம்⁻³ ஆகும்.

நிறைத் தாக்க விதிப்படி,

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$= \frac{[2x/v]^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right)\left(\frac{b-x}{V}\right)}$$

$$K_C = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

..... (1)

வினையின் K_P மதிப்பு: வினை ஆரம்பத்தில் a மோல் ஹைட்ரஜனும், b மோல் அயோடினும் எடுத்துக் கொள்ளப்பட, சமநிலையை அடைய x மோல் ஹைட்ரஜனும், x மோல் அயோடினும் வினைபுரிகின்றன. எனவே சமநிலையில், $(a-x)$ மோல் ஹைட்ரஜன், $(b-x)$ மோல் அயோடின், $2x$ மோல்கள் HI ஆகியவை உள்ளன. இந்நிலையில் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை $(a-x + b-x + 2x) = a+b$ ஆகும். சமநிலையில் மொத்த அழுத்தம் P_{Nm}^{-2} எனில், பகுதி அழுத்தங்களின் மதிப்பு

$$P_{H_2} = \frac{a-x}{a+b}P; P_{I_2} = \frac{b-x}{a+b}P; P_{HI} = \frac{2x}{a+b}P$$

நிறை தாக்க விதிப்படி,

$$K_P = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \times P_{I_2}}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\left[\frac{2x}{a+b} P \right]^2}{\left[\frac{a-x}{a+b} P \right] \left[\frac{b-x}{a+b} P \right]} \\
 &= \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}
 \end{aligned}$$

$$K_C = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \dots\dots\dots (2)$$

சமன்பாடுகள் 1, 2, ஆகியவற்றை நோக்குங்கால், இவ்வினையில் $K_P = K_C$ என்பது புலனாகும்.

அ) அழுத்தத்தால் சமநிலையில் ஏற்படும் பாதிப்பு :

1,2, ஆகிய சமன்பாடுகளில் அழுத்தத்தையோ கன அளவையோ குறிக்கும் உறுப்புகள் இல்லை. அதாவது K_P, K_C ஆகிய சமநிலை மாறிலிகள் அழுத்தத்தையோ கன அளவையோ சார்ந்தவை அல்ல. ஆகவே, அழுத்த மாற்றத்தால் சமநிலை பாதிக்கப் படுவதில்லை.

ஆ) வினைபடு பொருட்களுள் ஒன்றின் செறிவை அதிகரிப்பதால் ஏற்படும் பாதிப்பு :

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2] [I_2]}$$

வினை சமநிலையில் இருக்கும்போது, மேலும் H_2 வாயுவை உட்செலுத்தி, அதன் செறிவை அதிகரித்தால், $[H_2]$ அதிகரிப்பதன் விளைவாக K_C யின் மதிப்பு குறையும். அதன் மதிப்பு மாறாதிருக்கும் பொருட்டு, $[HI]$ அதாவது வினைபொருளான ஹைட்ரஜன் அயோடைடன் செறிவு அதிகரிக்கும். அதாவது ஹைட்ரஜன் (அல்லது அயோடைன்) செறிவை அதிகரித்தல், முன்னோக்கு வினை நிகழ சாதகமான சூழலை ஏற்படுத்தும்.

இ) மந்த வாயுவைப் புகுத்துவதால் ஏற்படும் விளைவு :

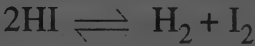
வினை அமைப்பின் மொத்த அழுத்தத்தை அதிகரிக்க உதவுமேயன்றி மந்த வாயுவால் வேறெந்த மாற்றமும் ஏற்படாது. ஆனால் சமநிலை மாறிலி K_p யின் மதிப்போ மொத்த அழுத்தத்தைச் சார்ந்ததல்ல. எனவே மந்த வாயு சமநிலையில் பாதிப்பை ஏற்படுத்தாது.

ஈ) வினைவேக மாற்றியால் ஏற்படும் விளைவு :

வினைவேக மாற்றி உடனிருந்தால் முன்னோக்கு வினையும் பின்னோக்கு வினையும் சம அளவில் ஊக்குவிக்கப்படும். எனவே சமநிலை துரிதமாக எய்தப்படும். சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பில் மாற்றம் ஏற்படாது.

(i) ஹைட்ரஜன் அயோடைடன் பிரிகை

இதுவும் முதல் வகையைச் சேர்ந்த ஒருபடித்தான மீள்வினையாகும்.



ஹைட்ரஜன் அயோடைடன் ஆரம்பநிலைச் செறிவு a மோல் டெமீ⁻³. இதில் x மோல்கள் பிரிகையடைந்து $x/2$ மோல் ஹைட்ரஜனையும், $x/2$ மோல் அயோடினையும் தருகிறது. சமநிலையில் $(a-x)$ மோல் பிரிகையடையாத ஹைட்ரஜன் அயோடைடு இருக்கும். அமைப்பின் மொத்தக் கொள்ளளவு V டெமீ³ எனில், சமநிலையில் மோலார் செறிவுகள்

$$[\text{H}_2] = \frac{x}{2V} ; [\text{I}_2] = \frac{x}{2V} ; [\text{HI}] = \frac{a-x}{V}$$

நிறைதாக்க விதிப்படி

$$K_C = \frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$= \frac{\left[\frac{x}{2V} \right] \left[\frac{x}{2V} \right]}{\left[\frac{a-x}{V} \right]^2}$$

$$K_C = \frac{x^2}{4(a-x)^2} \dots\dots\dots (3)$$

சமநிலையில், அமைப்பிலுள்ள மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை $(x/2 + x/2 + a - x) = a$ ஆகும். எனவே H_2, I_2, HI ஆகிவற்றின் பகுதி அழுத்தங்கள் முறையே

$$P_{H_2} = \frac{x}{2a} P; P_{I_2} = \frac{x}{2a} P; P_{HI} = \frac{(a-x)}{a} P$$

P என்பது அமைப்பின் மொத்த அழுத்தமாகும்.

நிறைதாக்க விதிப்படி,

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{P_{H_2} \times P_{I_2}}{[P_{HI}]^2} \\ &= \frac{\frac{x}{2a} P \times \frac{x}{2a} P}{\left[\frac{(a-x)}{a} P \right]^2} \\ &= \frac{x^2 P^2}{4a^2} \times \frac{a^2}{(a-x)^2 P^2} \end{aligned}$$

$$K_P = \frac{x^2}{4(a-x)^2} \dots\dots\dots (4)$$

சமன்பாடுகள் (3), (4) ஆகியவற்றை நோக்குங்கால்,

$K_P = K_C$ என்பது புலனாகும்.

சமநிலையில் அழுத்தம் ஏற்படுத்தும் மாற்றம்

(3), (4) ஆகிய சமன்பாடுகளில் அழுத்தத்தையோ, கன அளவையோ குறிக்கும் உறுப்புகள் இல்லை. எனவே சமநிலை மாறிலிகள் அவற்றைச் சார்ந்திராது. அழுத்தத்தில் ஏற்படுத்தப்படும் மாற்றங்கள் சமநிலையை பாதிக்காது.

சமநிலையில் வெப்பநிலை ஏற்படுத்தும் மாற்றம்

வெப்பநிலையை உயர்த்தும் போதும் அல்லது குறைக்கும் போதும் மீள்வினையின் முன்னோக்கு வினையின் வேகமாறிலியும் பின்னோக்கு வினையின் வேகமாறிலியும் வெவ்வேறு அளவுகளில் மாற்றமடையும். வெப்பநிலையை அதிகரித்தால், பின்னோக்கு வினை வேக மாறிலியை விட, முன்னோக்கு வினையின் வேக மாறிலி துரிதமாக அதிகரிப்பதாகக் காணப்பட்டது. சமநிலை மாறிலி என்பது முன்னோக்கு வினை வேக மாறிலிக்கும் பின்னோக்கு வினைவேக மாறிலிக்கும் இடையே உள்ள விகிதமாகும். எனவே, வெப்பநிலை அதிகரித்தால், சமநிலை மாறிலியும் அதிகரிக்கும். அதாவது ஹைட்ரஜன் அயோடைடு அதிக அளவில் பிரிகையடையும்.

விளைபொருட்களுள் ஏதேனும் ஒன்றை அமைப்பில் புகுத்துவதால் ஏற்படும் விளைவு

சமநிலையில் உள்ள அமைப்பினுள் ஹைட்ரஜனைப் புகுத்தினால், ஹைட்ரஜனின் பகுதி அழுத்தம் அதிகரிக்கும். பகுதி அழுத்தம் சார்ந்த சமநிலை மாறிலி

$$K_p = \frac{[P_{H_2}] \times [P_{I_2}]}{[P_{HI}]^2}$$

P_{H_2} அதிகரிப்பதால், K_p யின் மதிப்பு அதிகரிக்கும். அதன் மதிப்பை மாறாதிருக்கச் செய்ய, P_{HI} மதிப்பும் அதிகரிக்கும். ஹைட்ரஜன் அயோடைடின் பிரிகை தடுக்கப்படுவதால் மட்டுமே

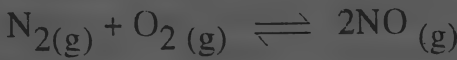
இது நிகழ முடியும். ஹைட்ரஜனுக்குப் பதில் அயோடினைப் பகுத்தினாலும் இதே விளைவு ஏற்படும்.

அமைப்பினுள் மந்த வாயுவைப் பகுத்துவதால் ஏற்படும் விளைவு

சமநிலையில் உள்ள அமைப்பினுள் மந்த வாயுவைச் செலுத்தினால், அமைப்பின் மொத்த அழுத்தம் மட்டும் அதிகரிக்கும். சமநிலை மாறிலிகள் அழுத்தத்தைச் சார்ந்தவை அல்ல என்பதால், மந்தவாயு உட்புகுவதால் சமநிலையில் மாற்றம் ஏற்படாது

நைட்ரிக் ஆக்சைடு தொகுப்பு முறை

முதல் வகையைச் சேர்ந்த மற்றொரு முக்கியமான வினை நைட்ரிக் ஆக்சைடு தயாரித்தல் ஆகும்.



a மோல் நைட்ரஜனும் b மோல் ஆக்ஸிஜனும் V டெமீ³ கொள்ளளவுள்ள வினைக்கலத்தில் வினையில் ஈடுபடுத்தப் படுகின்றன. x மோல் நைட்ரஜனும் x மோல் ஆக்ஸிஜனும் வினைபட்டு 2x மோல்கள் நைட்ரிக் ஆக்ஸைடைத் தந்து சமநிலை அடைகின்றன. N₂, O₂, NO ஆகியவற்றின் சமநிலைச் செறிவுகள் முறையே

$$\frac{a-x}{V}, \frac{b-x}{V}, \frac{2x}{V} \text{ மோல் டெமீ}^{-3} \text{ ஆகும்}$$

நிறைத் தாக்க விதிப்படி,

$$K_C = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

$$= \frac{[2x/v]^2}{\left[\frac{a-x}{V}\right] \left[\frac{b-x}{V}\right]}$$

$$K_C = \frac{[4x]^2}{(a-x)(b-x)}$$

பகுதி அழுத்தத்தின் அடிப்படையில்,

$$K_P = \frac{[P_{NO}]^2}{[P_{N_2}] [P_{O_2}]}$$

சமநிலையில் உள்ள மோல்களின் மொத்த எண்ணிக்கை $a - x + b - x + 2x = a + b$ மொத்த அழுத்தம் P .

$$P_{N_2} = \frac{a-x}{a+b} P; P_{O_2} = \frac{b-x}{a+b} P; P_{NO} = \frac{(a-x)}{a+b} P$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{(2x)}{a+b} P\right)^2}{\frac{x}{2a} P \times \frac{x}{2a} P}$$

$$K_P = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)^2}$$

இதன்மூலம் $K_P = K_C$ என்றியப்படுகிறது.

அழுத்த மாற்றம் ஏற்படும் விளைவு

சமநிலைச் சமன்பாடுகள் எதிலும் அழுத்தம் மற்றும் கனஅளவு சம்பந்தப்பட்ட உறுப்புகள் இடம் பெறவில்லை. எனவே சமநிலை மாறிலிகள் அழுத்தத்தில் ஏற்படுத்தும் மாற்றத்தால் பாதிக்கப்படாது.

வினைபடு பொருட்களுள் ஏதேனுமொன்றை உட்சேர்த்தல்

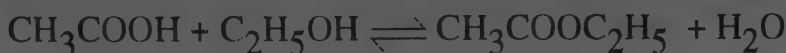
சமநிலைக் கலவையினுள் அதிக அளவில் N_2 வாயுவைப் புகுத்தினால், N_2 வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் அதிகரிக்கும். K_p யின் மதிப்பு மாறாதிருக்க வேண்டுமானால், P_{NO} வின் மதிப்பு உயர வேண்டும். அதாவது, முன்னோக்கு வினை ஊக்குவிக்கப் பட்டு மேலும் அதிக அளவில் NO உண்டாகும்.

வெப்பநிலை மாற்றத்தால் ஏற்படும் விளைவு

வெப்பநிலை அதிகரிப்பதால் முன்னோக்கு வினை ஆதரிக்கப்பட்டு மேலும் அதிக NO உண்டாகும்.

எத்தில் ஆல்கஹாலை அசிட்டிக் அமிலம் கொண்டு எஸ்டராக்கல்

இது திரவநிலையில் நடைபெறும் ஒரு படித்தான வினையாகும் முதல் வகையை சேர்ந்தது.



a மோல் அசிட்டிக் அமிலத்தையும் b மோல் எத்தில் ஆல்கஹாலையும் கொண்டு வினையைத் தொடங்கினால், சமநிலையில் x மோல் எஸ்டரும் x மோல் நீரும் விளைபொருட்களாகக் கிடைக்கப் பெற்றிருக்கும். கரைசலின் மொத்த கன அளவு V டெமீ³ எனில், மோலார் செறிவுகள்:

$$[CH_3COOH] = \frac{a-x}{2V}; [C_2H_5OH] = \frac{b-x}{2V}; [CH_3COOC_2H_5] = \frac{x}{V}$$

$$[H_2O] = \frac{x}{V}$$

நிறைதாக்க விதிப்படி,

$$K_C = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{a-x}{V} \times \frac{b-x}{V}} \\
 &= \frac{x^2}{(a-x)(b-x)}
 \end{aligned}$$

இரண்டாம் வகை வினைகள்

வினைபடு பொருட்களின் மோல் எண்ணிக்கையும் விளைபொருட்களின் மோல் எண்ணிக்கையும் சமமில்லாத வினைகள் இரண்டாம் வகை வினைகள் ஆகும். இவற்றுக்கு $K_P \neq K_C$

PCl_5 பிரிகை வினை

வாயு நிலையில் PCl_5 பிரிகையடைந்து PCl_3 , Cl_2 ஆகிய வாயுக்களைத் தருகிறது.



K_C யின் மதிப்பு

V டெமீ³ கொள்ளவு கலனில் a மோல் PCl_5 பிரிகைக்கு உட்படுத்தப்படுகிறது. x மோல் PCl_5 பிரிகையடைந்து, சமநிலையில் x மோல் PCl_3 , x மோல் Cl_2 ஆகியவற்றைத் தருகின்றது. சமநிலைச் செறிவுகள்:

$$[PCl_5] = \frac{a-x}{V}; [PCl_3] = \frac{x}{V}; [Cl_2] = \frac{x}{V}$$

நிறைதாக்க விதிப்படி,

$$K_C = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$$

$$= \frac{\left[\frac{x}{V} \right] x \left[\frac{x}{V} \right]}{\left[\frac{a-x}{V} \right]}$$

$$K_C = \frac{x^2}{V(a-x)}$$

K_P மதிப்பு :

சமநிலையிலுள்ள மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை $[a-x+x+x] = [a+x]$ வாயுக்களின் மொத்த அழுத்தம் P .

பகுதி அழுத்தங்கள்

$$P_{PCl_5} = \frac{a-x}{a+x} P; P_{PCl_3} = \frac{x}{a+x} P; P_{Cl_2} = \frac{x}{a+x} P$$

$$K_P = \frac{P_{PCl_3} \times P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

$$K_P = \frac{\left[\frac{x}{a+x} P \right] \times \left[\frac{x}{a+x} P \right]}{\frac{a-x}{a+x} P}$$

$$= \frac{x^2 P}{(a+x)(a-x)}$$

$$K_P = \frac{x^2 P}{a^2 - x^2}$$

சமநிலையில் அழுத்தம் ஏற்படுத்தும் விளைவு

பகுதி அழுத்தம் சார்ந்த சமநிலைச் சமன்பாட்டில் அழுத்த உறுப்பு வகுபடும் நிலையில் (numerator) உள்ளது. எனவே மொத்த அழுத்தம் P அதிகரித்தால், வினையின் K_p மதிப்பு உயரும். குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், K_p யின் மதிப்பு மாறாதிருக்க வேண்டுமாயின் x மதிப்பு குறைய வேண்டும். அதாவது PCl_5 ன் பிரிகை குறைக்கப்படுகிறது; அல்லது, பின்னோக்கு வினை நிகழச் சாதகமாகிறது.

விளைபொருட்களுள் ஏதேனுமொன்றை உட்புகுத்துவதன் விளைவு:

சமநிலைக் கலவை உள்ள முடிய கலனுள் குளோரின் வாயு செலுத்தப்பட்டால், அவ்வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் P_{Cl_2} அதிகரிக்கும். அதன் விளைவாக K_p யின் மதிப்பும் அதிகரிக்க முற்படும். அதன் மதிப்பு மாறாதிருக்கும் பொருட்டு, P_{PCl_3} என்பதான PCl_3 யின் பகுதி அழுத்தம் குறையும்; P_{PCl_5} என்பதான PCl_5 யின் பகுதி அழுத்தம் அதிகரிக்கும். PCl_3 யும் Cl_2 வும் கூடுதலாக வினைபுரிந்து PCl_5 யைத் தோற்றுவித்தால் மட்டுமே இவ்வாறு நிகழ முடியும். எனவே, சமநிலைக் கலவையினுள், குளோரின் வாயுவைப் புகுத்தினால், PCl_5 ன் பிரிகை குறைக்கப்படுகிறது; அல்லது பின்னோக்கு வினை நிகழச் சாதகமாகிறது.

மந்த வாயுவை உட்புகுத்துவதால் ஏற்படும் விளைவு

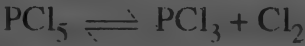
கன அளவு மாறா நிலையில் மந்த வாயுவை உட்புகுத்தினால், அமைப்பின் மொத்த அழுத்தம் அதிகரிக்கும். K_p சமன்பாட்டில் அழுத்த உறுப்பு வகுபடும் பகுதியாக அமைவதால் PCl_5 ன் பிரிகை வீதம் குறையும்.

அழுத்தம் மாறா நிலையில் மந்த வாயுவை உட்புகுத்தினால், அமைப்பின் மொத்த கன அளவு அதிகரிக்கும். K_c சமன்பாட்டில், கன அளவிற்கான உறுப்பு பின்னத்தின் வகுக்கும் பகுதியில் அமைவதால், பிரிகை வீதம் அதிகரிக்கும்; அதாவது முன்னோக்கு வினை நிகழ்ச் சாதகமாகும்.

PCl_5 ன் பிரிகை வீதம்

α என்பது PCl_5 ன் பிரிகை வீதம். சமநிலையில் வினைபடு பொருள், வினைபொருட்கள் ஆகியவற்றின் மோலார் செறிவுகள் வருமாறு :

a மோல்கள் PCl_5 பிரிகையடைகின்றன.



V – மொத்த கன அளவு.

$$\frac{a(1-\alpha)}{V} \quad \frac{a\alpha}{V} \quad \frac{a\alpha}{V}$$

$$K_c = \frac{\left[\frac{a\alpha}{V} \right] \times \left[\frac{a\alpha}{V} \right]}{\left[\frac{a(1-\alpha)}{V} \right]}$$

$$= \frac{a^2 \alpha^2 V}{a V^2 (1-\alpha)}$$

$$= \frac{a \alpha^2}{V (1-\alpha)}$$

மொத்தமோல்களின் எண்ணிக்கை $a(1-\alpha) + a\alpha + a\alpha = a(1+\alpha)$

சீர்மை வாயுவுக்கான சமன்பாடு $PV = a(1+\alpha)RT$

$$V = \frac{a(1 + \alpha)RT}{P}$$

இந்த மதிப்பை K_C சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டால்,

$$K_C = \frac{a\alpha^2}{1 + \alpha} \frac{P}{a(1 + \alpha)RT}$$

$$= \frac{\alpha^2 P}{(1 - \alpha^2) RT}$$

α மதிப்பு சிறியதாக இருப்பின், $(1 - \alpha^2)$ மதிப்பு புறக்கணிக்கத் தக்கது. அவ்வாறாயின்,

$$K_C \approx \frac{\alpha^2 P}{RT}$$

$$\alpha = \sqrt{K_C \frac{RT}{P}}$$

வெப்பநிலை மாறாதநிலையில்,

$$\alpha \propto \sqrt{\frac{1}{P}}$$

அதாவது, இவ்வினையின் பிரிகை வீதம் அழுத்தத்தின் வர்க்க மூலத்திற்கு எதிர்பட மாறும்.

$$\text{மேலும், இவ்வினையில் } \Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$\text{எனவே } K_P = K_C \cdot RT$$

ஏற்கெனவே பெற்ற சமன்பாட்டின்படி,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_C \cdot RT}{P}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{P}}$$

அடர்த்தி அளவீடுகள் ரொயிலாக பிரிகை வீதத்தை நிர்ணயித்தல்



என்ற சமன்பாட்டின்படி PCl_5 பிரிகையடையும். அழுத்தமும் வெப்ப நிலையும் மாறா நிலையில், முன்னோக்கு வினை நிகழும் போது, கன அளவு அதிகரிக்கிறது; பொருட்களின் மொத்த நிறை மாறுவதில்லை. எனவே, பிரிகை வீதத்தின் அளவிற்கேற்ப, அடர்த்தி குறையும். ஆரம்பத்தில் a மோல் PCl_5 எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. அதன் பிரிகைவீதம் α எனில், சமநிலையில் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை $a(1+\alpha)$ ஆகும். எல்லாப் பொருட்களையும் உள்ளடக்கிய கன அளவு, மோல்களின் எண்ணிக்கையை சார்ந்திருக்கும், எனவே அமைப்பின் அடர்த்தி, மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கு எதிர்விகிதத்தில் இருக்கும்.

தூய PCl_5 ன் அடர்த்தி $d \propto \frac{1}{a}$

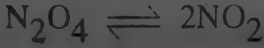
சமநிலையிலுள்ள அமைப்பின் அடர்த்தி $D \propto \frac{1}{a(1+\alpha)}$

$$\frac{d}{D} = 1 + \alpha$$

$$\text{அல்லது } \alpha = \frac{d}{D} - 1 = \frac{d - D}{D}$$

இச்சமன்பாட்டை N_2O_4 பிரிகை வீதம் கணக்கிடவும் பயன்படுத்தலாம்.

நைட்ரஜன் டைட்ராக்சைடுன் பிரிகை



இவ்வினையின் சமநிலை மாறிலி

$$K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

நைட்ரஜன் டைட்ராக்சைடுன் ஆரம்பநிலைச் செறிவு a மோல்கள் x மோல் N_2O_4 பிரிகையடைந்து $2x$ மோல் NO_2 கிடைக்கிறது. சமநிலை அடையும் போது $a-x$ மோல் N_2O_4 உம் $2x$ மோல் NO_2 உம் உள்ளன. அமைப்பின் மொத்தக் கொள்ளளவு V லிட்டர்.

$$\text{மோலார் செறிவுகள் } [\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{a-x}{V}; \quad [\text{NO}_2] = \frac{2x}{V}$$

$$K_C = \frac{[2x/V]^2}{[a-x/V]} = \frac{[4x]^2}{[a-x] V}$$

K_P யின் மதிப்பு :

$$K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

சமநிலையில் உள்ள மொத்த மோல்களின் மொத்த எண்ணிக்கை $a-x+2x = a+x$. மொத்த அழுத்தம் P எனில்,

$$K_P = \frac{\left[\frac{(2x)}{a+x} P \right]^2}{\frac{a-x}{a+x} P}$$

$$K_P = \frac{4x^2 P}{(a+x)(a-x)} = \frac{4x^2 P}{a^2 - x^2}$$

அழுத்த மாற்றங்கள் சமநிலையில் ஏற்படுத்தும் பாதிப்பு

K_p சமநிலை மாறிலிக்குரிய சமன்பாட்டில் பின்னத்தின் வகுபடும் பகுதியில், அழுத்த உறுப்பு P உள்ளது. அது அதிகமானால், K_p யின் மதிப்பும் அதிகமாகும். ஆனால் அதன் மதிப்பை மாற்றாதிருக்கும் பொருட்டு x ன் மதிப்பு குறையும். அதாவது N_2O_4 ன் பிரிகை குறையும். ஆகவே முன்னோக்கு வினை நிகழ குறைந்த அழுத்தமே சாதகமான சூழ்நிலையாகும்.

மந்தவாயுவைச் சேர்ப்பதால் ஏற்படும் விளைவு

வினையில் சம்பந்தப்படாத மந்த வாயுவைச் சேர்த்தால், அமைப்பின் மொத்த அழுத்தம் அதிகரிக்கும். வருவிக்கப்பட்ட தொடர்புகளிலிருந்து $K_p \propto P$ என்றறியப்படுகிறது. ஆகவே அழுத்தம் அதிகரித்தால் K_p யும் அதிகரிக்கும். அதன் மதிப்பு மாறாதிருக்கும் பொருட்டு x ன் மதிப்பு குறையும். ஆகவே கன அளவு மாறா நிலையில், மந்த வாயு அமைப்பினுள் புகுத்தப்படுவதால் N_2O_4 ன் பிரிகை தணிக்கப்படுகிறது.

விளைபொருளை உடன் சேர்த்தலால் ஏற்படும் விளைவு

மூடிய கலத்தினுள்ளிருக்கும் சமநிலைக் கலவையில் NO_2 வாயுவைச் சேர்த்தால் அதன் பகுதி அழுத்தமான P_{NO_2} அதிகரிக்கும் K_p சமன்பாட்டின் வகுபடும் பகுதியான P_{NO_2} அதிகரிப்பதால் ஏற்படக்கூடிய K_p மதிப்பு மாற்றத்தைத் தடுக்க, வகுக்கும் பகுதியான $P_{N_2O_4}$ மதிப்பும் அதிகரிக்கும். N_2O_4 ன் பிரிகை தணிக்கப்படுவதால் இவ்வாறு ஏற்படும்.

வெப்பநிலை மாற்றம் ஏற்படுத்தும் விளைவு

வெப்பநிலை உயர்ந்தால் முன்னோக்கு வினையான N_2O_4 ன் பிரிகை வேகமாக நிகழும்.

அமோனியா தொகுப்பு முறைத் தயாரிப்பு

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ என்ற மீள்வினை மூலம் அமோனியா தயாரிக்கப்படுகிறது. a மோல் N_2 வாயுவும் b மோல் ஹைட்ரஜனும் V லிட்டர் கொள்ளளவுள்ள மூடிய கலத்தில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன. x மோல் ஹைட்ரஜனும், $3x$ மோல் ஹைட்ரஜனும் வினைபட்டு $2x$ மோல் அமோனியாவைத் தரும் தறுவாயில் சமநிலை எய்தப்படுகிறது. எனவே $(a-x)$ மோல் N_2 , $(b-3x)$ மோல் H_2 , $2x$ மோல் NH_3 ஆகியவை சமநிலையில் உள்ளன. அதாவது

$$[N_2] = \frac{a-x}{V}; [H_2] = \frac{b-3x}{V}; [NH_3] = \frac{2x}{V}$$

K_C யை வருவித்தல்.

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3}$$

$$= \frac{[2x/v]^2}{\left[\frac{a-x}{V}\right] x \left[\frac{b-3x}{V}\right]^3}$$

$$K_C = \frac{4x^2 v^2}{(a-x)(b-3x)^3}$$

K_P யை வருவித்தல்:

$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \times P_{H_2}^3}$$

அமைப்பிலுள்ள மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை

$a - x + b - 3x + 2x = a + b - 2x$ ஆகும். N_2 , H_2 , NH_3 ஆகியவற்றின் பகுதி அழுத்தங்கள் முறையே

$$P_{N_2} = \frac{(a-x)P}{(a+b-2x)}; P_{H_2} = \frac{b-3x}{(a+b-2x)}P; P_{NH_3} = \frac{2x \cdot P}{a+b-2x}$$

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \times P_{H_2}^3}$$

$$K_p = \frac{\left[\frac{(2x \cdot P)}{(a+b-2x)} \right]^2}{\frac{(a-x)P}{(a+b-2x)} \times \left[\frac{(b-3x)P}{(a+b-2x)} \right]^3}$$

$$K_p = \frac{4x^2 (a+b-2x)^2}{P^2 (a-x)(b-3x)^3}$$

ஆரம்பத்தில் $a=1$ மோல் எனவும், $b=3$ மோல்கள் எனவும் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டிருந்தால்,

$$K_p = \frac{4x^2 (4-2x)^2}{27P^2 (1-3x)^4}$$

சமநிலையில் அழுத்த மாற்றம் ஏற்படுத்தும் விளைவு :

K_p சமன்பாட்டில் அழுத்தம் P பின்னத்தின் தொகுதியில் அமைந்துள்ளது. எனவே அழுத்தத்தை அதிகரித்தால், K_p யின் மதிப்பும் அதிகரிக்கும். அதன் மதிப்பு மாறாது இருக்க வேண்டுமானால், x ன் மதிப்பு அதிகரிக்க வேண்டும். அதிக அளவில் N_2 , H_2 ஆகியவை வினைபுரிந்து அமோனியாவைத் தரும்.

அமைப்பினுள் மந்த வாயுவைப் புகுத்துவதால் ஏற்படும் வினைவு.

அழுத்தம் மாறா நிலையில், வினையில் சம்பந்தப்படாத மந்த வாயுவை உட்செலுத்தினால், மொத்த கனஅளவு அதிகரிக்கும். K_C சமன்பாட்டின் கன அளவு V பின்னத்தின் பகுதியில் இடம் பெற்றுள்ளது. எனவே கன அளவு அதிகரித்தால் K_C அதிகரிக்கும். அதன் மதிப்பு மாறாது இருக்க வேண்டுமெனில் x மதிப்பு குறைய வேண்டும். அதாவது அமோனியா உருவாதல் தணிக்கப்படும்.

வினைபடு பொருட்களுள் ஏதேனுமொன்றைச் சேர்ப்பதால் ஏற்படும் வினைவு :

சம நிலைக் கலவையுடன், வினைபடு பொருட்களான N_2 அல்லது H_2 வாயுவைச் சேர்த்தால் அமோனியா உருவாதல் ஊக்குவிக்கப்படும்.

வெப்பநிலை மாற்றம் ஏற்படுத்தும் வினைவு:

அமோனியா உருவாகும் வினை ஒரு வெப்பம் உமிழும் வினை. எனவே வெப்பநிலையை உயர்த்துதல் அமோனியா உருவாதலுக்குப் பாதகமாகும்.

பல படித்தான சமநிலைகட்கு நிறை தாக்க விதியைப் பயன்படுத்துதல்

இரு திண்மங்களும் ஒரு வாயுவும் உள்ளடக்கிய அமைப்புகள்

1. கால்சியம் கார்பனேட்டின் பிரிகை



திண்மநிலையிலுள்ள கால்சியம் கார்பனேட் பிரிகையடையும் போது திண்ம நிலையிலுள்ள கால்சியம் ஆக்சைடும், வாயு நிலையிலுள்ள கார்பன் டையாக்சைடும் கிடைக்கின்றன. எனவே இது பலபடித்தான சமநிலையாகும்.

மூடிய கலனில் கால்சியம் கார்பனேட்டைச் சூடுபடுத்தினால், சமநிலை எய்தப்படும். இவ்வினையின் சமநிலை மாறிலி,

$$K_p = \frac{a_{\text{CaO}} \times a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}}$$

a என்பது செய்திறனாகும் (activity) திண்மங்கட்குச் செய்திறன் மதிப்பு ஒரு மாறிலியாகும். தூய நிலையில் அம்மதிப்பு ஒன்று எனக் கொள்ளப்படுகிறது. எனவே சமநிலைமாறிலி

$$K = a_{\text{CO}_2}$$

CO_2 சீர்மை வாயுவாக இருப்பின், அதன் பகுதி அழுத்தம் செய்திறனுக்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும். அவ்வாறாயின்,

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

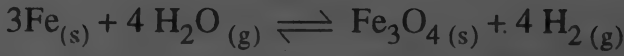
இவ்வமைப்பின் சமநிலை மாறிலியை நிர்ணயிப்பது கார்பன் டையாக்சைடின் பகுதி அழுத்தம் மட்டுமேயாகும். வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் CaCO_3 , CaO ஆகிய திண்மங்களுடன் சமநிலையில் உள்ள கார்பன் டையாக்சைடின் அழுத்தங்கள் பின்வருமாறு:

வெப்பநிலை°C	அழுத்தம்
700	25.3 மி.மீ
800	168.0 மி.மீ
900	773.0 மி.மீ

இந்தச் சமநிலை அழுத்தம் பிரிகை அழுத்தம் (Dissociation Pressure) எனப்படும். 898°C வெப்பநிலையில் பிரிகை அழுத்தம் 1 atm ஆகும். இதன்மூலம், வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் CaCO_3 பிரிகையடைதல் அதிகரிக்கும் என்றறியப்படுகிறது.

2. சூடாக்கிய இரும்பின் மீது நீராவியைச் செலுத்துதல்:

மூடிய கலத்தில் நிகழ்த்தினால், சமநிலையை அடையும் வினையின் சமன்பாடு :



நிறைதாக்கவிதியின்படி,

$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2}^4 \times P_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{P_{\text{Fe}}^3 \times P_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

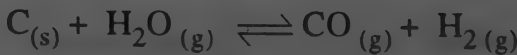
திண்மங்களின் பகுதி அழுத்தம் ஒன்று என்று கருதப்படுவதால்,

$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

$$\sqrt[4]{K_P} = K'_P = P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}$$

இவ்வாறாக, சமநிலையில் இருக்கும் H_2 மற்றும் நீராவி ஆகியவற்றின் பகுதி அழுத்தங்களின் விகிதம் ஒரு மாறிலி என்றறியப்படுகிறது.

3. நீர் வளி வினை:



நிறைதாக்க விதிப்படி,

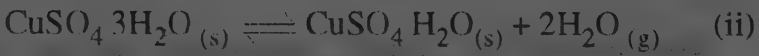
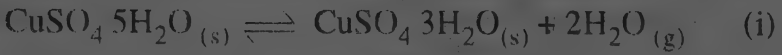
$$K_P = \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

கார்பனின் பகுதி அழுத்தம் = 1

$$\therefore K_p = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

4. நீரேறிய உப்புகளின் பிரிகை

காப்பர் சல்பேட் ஐநீர்ப்படிகத்தின் பிரிகை கீழ்க்கண்டவாறு நிகழ்கிறது.



முதற்கட்டத்தில் திண்ம நிலையிலிருக்கும் ஐநீர்ப்படிகம், இரு நீர் மூலக்கூறுகளை இழந்து முந்நீர்ப்படிகமாகிறது. இரண்டாவது கட்டத்தில், முந்நீர்ப்படிகம் ஒற்றை நீர்ப்படிகமாக மாறுகிறது. மேலும் நீர் நீக்கம் அடைந்து மூன்றாவது கட்டத்தின் இறுதியில் நீரிலியாக மாறுகிறது.

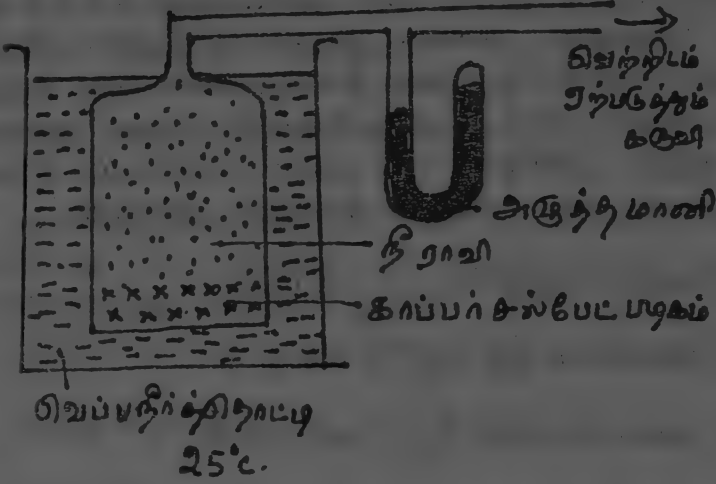
திண்மப் பொருட்களின் செயற்படு பொருண்மையின் மதிப்பு ஒன்று என்று எடுத்துக் கொள்ளப்படுவதால், மேற்கண்ட மூன்று பிரிகை வினைகட்கும் சமநிலை மாறிலிகளின் மதிப்பு வருமாறு :

$$K_{P_1} = P_{H_2O}^2 \text{ அல்லது } P_{H_2O} = \sqrt{K_{P_1}} \text{ ஒரு மாறிலி}$$

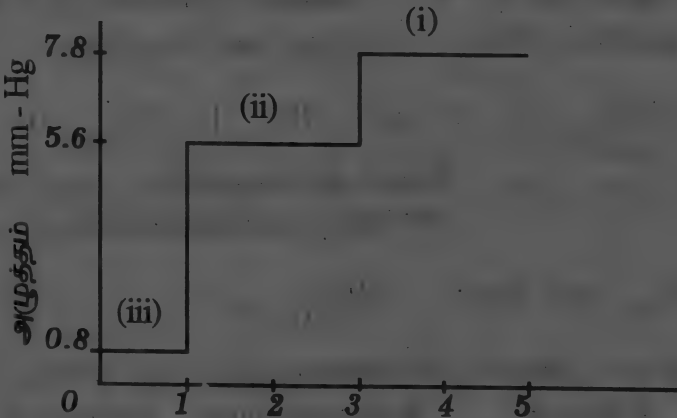
$$K_{P_2} = P_{H_2O}^2 \text{ அல்லது } P_{H_2O} = \sqrt{K_{P_2}} \text{ ஒரு மாறிலி}$$

$$K_{P_3} = P_{H_2O} \text{ அல்லது } P_{H_2O} = \sqrt{K_{P_3}} \text{ ஒரு மாறிலி}$$

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், காப்பர் சல்பேட் படிக்கங்களின் பிரிகையின் ஒவ்வொரு கட்டத்திலும் நீரின் ஆவியழுத்தம் மாறிலியாக இருக்கும்.



25°C வெப்பநிலையில், வெப்பத் தொட்டியில் வைக்கப்பட்ட கலத்தில் காப்பர் சல்பேட் படிக்கம் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இது மெர்க்குரி அழுத்தமானியுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. கலத்திலுள்ள காற்று நீக்கப்பட ஆரம்பித்ததும் அழுத்தம் குறைகிறது. அழுத்தம் 7.8 மி.மீ ஆனதும் காப்பர் சல்பேட் ஐநீர்ப்படிக்கம் நீரை இழக்க ஆரம்பிக்கிறது. ஐநீர்ப்படிக்கங்கள் முழுமையாக முந்நீர்ப்படிக்கங்களாக மாறும்வரை அழுத்தம் 7.8 மி.மீ ஆக மாறாமல் இருக்கும்.



ஒருமோல் CuSO_4 உள்ள நீரின் மோல் எண்ணிக்கை

(i) சமன்பாட்டிற்கேற்ப பிரிகை முடிவற்றதும் ஆவி அழுத்தம் 5.6மி.மீ ஆகக் குறையும். மேலும் மேலும் கலத்திலிருந்து நீராவி நீக்கப்படும்போது (ii) சமன்பாட்டிற்கேற்ப முந்நீர்ப்படிகங்கள் ஒற்றை நீர்ப்படிகங்களாக மாற ஆரம்பிக்கும். இம்மாற்றம் நிகழ்ந்து முடியும் வரை ஆவியழுத்தம் 5.6மி.மீ ஆக மாறாமல் இருக்கும். பிரிகை முற்றுப் பெற்றதும், மேலும் நீராவி நீக்கப்படும்போது ஒற்றை நீர்ப்படிகங்கள் நீரை இழந்து நீரிலியாக மாறும். (iii) அழுத்தம் 5.6மி.மீ லிருந்து குறைந்து 0.8மி.மீ ஆகும். இம்மதிப்பு (iii) சமன்பாட்டிற்கேற்ப பிரிகை நடந்து முடியும் வரை மாறாமல் இருக்கும். அதாவது

(i) சமன்பாட்டிற்கு $P_{H_2O} = 7.8$ மி.மீ.

(ii) சமன்பாட்டிற்கு $P_{H_2O} = 5.6$ மி.மீ.

(iii) சமன்பாட்டிற்கு $P_{H_2O} = 0.8$ மி.மீ.

5. சில்வர் குளோரைடன் அம்மோனியேட்டுகளின் பிரிகை:

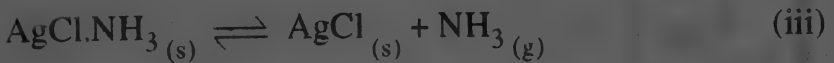
சில்வர் குளோரைடு டிரை -அம்மோனியேட், குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் பிரிகைக்குள்ளாவது கீழ்க்கண்டவாறு அமையும்.



சில்வர் குளோரைடு சில்வர் குளோரைடு
டிரை அம்மோனியேட் செஸ்க்வி அம்மோனியேட்



சில்வர் குளோரைடு
மோனோ அம்மோனியேட்



ஒவ்வொரு கட்டத்திலும் இரு திண்மங்களும் ஒரு வாயுவும் சமநிலையில் உள்ளன. திண்மங்களின் செயற்பாடு

பொருண்மைகளின் மதிப்பு ஒன்று என்று கொள்ளப்படுவதால், ஒவ்வொரு சமன்பாட்டிற்கும் உரிய சமநிலை மாறிலிகளாவன:

$$K_{P_1} = P_{\text{NH}_3}^3 \text{ அல்லது } P_{\text{NH}_3} = \sqrt[3]{K_{P_1}} \text{ ஒரு மாறிலி}$$

$$K_{P_2} = P_{\text{NH}_3} \text{ அல்லது } P_{\text{NH}_3} = K_{P_2} \text{ ஒரு மாறிலி}$$

$$K_{P_3} = P_{\text{NH}_3} \text{ அல்லது } P_{\text{NH}_3} = K_{P_3} \text{ ஒரு மாறிலி}$$

இதிலிருந்து, ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் பிரிகையின் ஒவ்வொரு கட்டத்திலும் அமோனியாவின் அழுத்தம் மாறாதிருக்கிறது என்றறிகிறோம். அதன் மதிப்பு மட்டுமே கட்டத்திற்குக் கட்டம் வேறுபடுகிறது. 0°C வெப்பநிலையில்

$$\text{முதற் கட்டத்தில் } P_{\text{NH}_3} = 270 \text{ மி.மீ}$$

$$\text{இரண்டாம் கட்டத்தில் } P_{\text{NH}_3} = 42 \text{ மி.மீ}$$

$$\text{மூன்றாம் கட்டத்தில் } P_{\text{NH}_3} = 17 \text{ மி.மீ}$$

6. அமோனியம் ஹைட்ரஜன் சல்பைடின் பிரிகை:

அமோனியம் ஹைட்ரஜன் சல்பைடின் பிரிகை கீழ்க்கண்டவாறு நிகழ்கிறது.



இந்த அமைப்பில் இரு வாயுப் பொருட்களும் ஒரு திண்மப் பொருளும் சம்பந்தப்பட்டுள்ளன. நிறை தாக்க விதியின்படி, இதற்குரிய சமநிலை மாறிலி

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{NH}_4\text{HS}}}$$

திண்மநிலையிலுள்ள அமோனியம் பைசல்பைடின் செயற்படு பொருண்மையின் மதிப்பு ஒன்று.

$$\text{எனவே, } K_p = P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{H}_2\text{S}}$$

25°C வெப்பநிலையில், ஒரு மூடிய கலத்தில் வினையை நிகழ்த்தும் போது, சமநிலையில், மொத்த ஆவி அழுத்தம் 0.63 atm. என அளந்தறியப்பட்டது. அமோனியாவும் ஹைட்ரஜன் சல்பைடும் சம மோலார் அளவுகளில் இருப்பதால்,

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.315 \text{ atm. என்றாகும்.}$$

$$\begin{aligned} \text{அவ்வாறாயின், } K_p &= P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{H}_2\text{S}} \\ &= 0.315 \times 0.315 \\ &= 9.92 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

வினைக்கலத்தில் பிரிகை நடைபெறும் முன்பே சிறிதளவு அமோனியா வாயுவோ, H_2S வாயுவோ இருந்திருப்பினும் K_p யின் மதிப்பு மாறாது.

வினைக்கலத்தில் p என்ற அழுத்தத்துடன் ஏற்கெனவே NH_3 வாயு இருந்திருப்பதாகக் கொள்வோம். பிரிகையின் மூலம் வினைந்த NH_3 வாயு மற்றும் H_2S வாயுவின் அழுத்தம் x என இருக்கட்டும். சமநிலையில்,

$$P_{\text{NH}_3} = p + x$$

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = x$$

$$K_p = P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{H}_2\text{S}} = (p + x) \times x$$

சமநிலையிலுள்ள அமைப்பின் மொத்த அழுத்தம் என்பது NH_3 மற்றும் H_2S வாயுக்களின் அழுத்தங்களின் கூட்டுத் தொகைக்குச் சமமாகும்.

$$P = p + x + x = p + 2x$$

வினைக்கலத்துடன் அழுத்தமானியை இணைத்து, அதன் மூலம், வினைக்கு முன் கலத்திலிருந்த அமோனியாவின் அழுத்தம் p வினைக்குப் பின் விளைந்த வாயுக்களின் மொத்த அழுத்தம் P ஆகியவற்றை அளக்கலாம். இவற்றின் மூலம் x கணக்கிடப்படும். இவற்றைக் கொண்டு K_p மதிப்பைக் கணக்கிட்டால், 9.92×10^{-2} மதிப்பு கிடைக்கும். மேலும் $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}}$ என்பதால்

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{P}{2} = P_{\text{H}_2\text{S}} \quad [P \text{ மொத்த அழுத்தம்}]$$

$$K_p = \frac{P}{2} \times \frac{P}{2} = \frac{P}{4}$$

P யின் மதிப்பு தெரிந்தால் K_p யை அறியலாம்.

7. அமோனியம் கார்பமேட்டின் பிரிகை

அமோனியம் கார்பமேட் கீழ்க்கண்டவாறு பிரிகை அடையும்.



நிறை தாக்க விதியின்படி,

$$K_p = P_{\text{NH}_3}^2 \times P_{\text{CO}_2}$$

அமைப்பின் மொத்த அழுத்தம் P அமோனியாவின் மோல்பின்னம் $2/3$ ஆகும். CO_2 வின் மோல் பின்னம் $1/3$ ஆகும். எனவே,

$$P_{NH_3} = \frac{2}{3} P; \quad P_{CO_2} = \frac{1}{3} P$$

$$K_P = \frac{4}{9} P^2 \times \frac{1}{3} P = \frac{4}{27} P^3$$

லீ-சாட்லியர்-பிரான் (Le-Chatelier-Braun) தத்துவம்

சமநிலையிலிருக்கும் ஒரு மீள்வினைக்கு, புறமாறுதல்களால் ஏதும் இடையூறு ஏற்பட்டாலொழிய அது நிரந்தரமாகத் தன்னிலை மாறாது இருக்கும். அதற்கு இடையூறு ஏற்படுத்தும் புறமாறுதல்களாவன :

1. வெப்பம் ஊட்டுதலும், நீக்குதலும்

2. வினைபடு பொருள் அல்லது விளைபொருளைச் சேர்த்தலும், நீக்குதலும் (செறிவில் ஏற்படும் மாற்றங்கள்)

3. அழுத்தத்தை மாற்றுதல்

மேற்கண்டவற்றுள் ஏதேனும் ஒரு மாற்றம் நிகழ்ந்தாலும் சமநிலை பாதிக்கப்படும்.

லீ-சாட்லியர் என்பவரும் பிரான் என்பவரும் இத்தகைய மாறுதல்களால் சமநிலையில் ஏற்படும் பாதிப்பை விளக்கும் வண்ணமாக, லீ-சாட்லியர் - பிரான் தத்துவத்தை வெளியிட்டனர். "ஒரு வேதி அமைப்பு சமநிலையில் இருக்கும்போது, அச்சமநிலை சார்ந்திருக்கும் காரணக் கூறுகளான வெப்பநிலை, செறிவு, அழுத்தம் ஆகியவற்றில் ஏதேனும் மாற்றம் ஏற்பட்டால், அதனால் ஏற்படும் விளைவை ஈடு செய்யும் விதமாகச் சமநிலை மாறும்".

மேற்கண்ட காரணக் கூறுகளில் ஏற்படும் மாற்றம் சமநிலையை எவ்வாறு பாதிக்கும் எனக் காணலாம் :

1. வெப்பநிலை மாற்றத்தின் விளைவு

சமநிலையிலிருக்கும் அமைப்பின் வெப்பநிலையை உயர்த்தினால், வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினை நிகழும் திசையில் சமநிலை நகரும்.

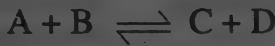
வினைபடு பொருள் \rightleftharpoons வினைபொருள்-வெப்பம் ($\Delta H = +Ve$)

போன்ற வினையில், வெப்பநிலை உயர்ந்தால் முன்னோக்கு வினை நிகழச் சாதகமாகும். மாறாக,

வினைபடு பொருள் \rightleftharpoons வினைபொருள் + வெப்பம் ($\Delta H = -Ve$)

போன்ற வினையில் வெப்பநிலை உயர்ந்தால், பின்னோக்கு வினை நிகழச் சாதகமாகும். இவ்வாறாக, வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினைகளுக்கு உயர் வெப்பநிலையும், வெப்பம் உமிழ் வினைகளுக்குக் குறைந்த வெப்பநிலையும் சாதகமாக அமையும்.

2. செறிவு மாற்றத்தின் விளைவு



மேற்கண்ட மீள்வினை சமநிலையில் இருக்கும் போது, A அல்லது Bயின் செறிவை உயர்த்தினால், அப்பொருட்களைப் பயன்படுத்திக் கொள்ளக்கூடிய திசையில் வினை நிகழும்; அதாவது முன்னோக்கு வினை நிகழும். அதே போல், C அல்லது D யின் செறிவை அதிகரித்தால், பின்னோக்கு வினை நிகழும். C அல்லது D யை வினைக்கலத்திலிருந்து அகற்றினால், அவற்றின் செறிவில் ஏற்படும் இழப்பினை ஈடு செய்யும் விதமாக முன்னோக்கு வினை நிகழ்ந்து மேலும் அதிக Cயும் Dயும் விளைவிக்கப்படும்.

அழுத்த மாற்றத்தின் விளைவு

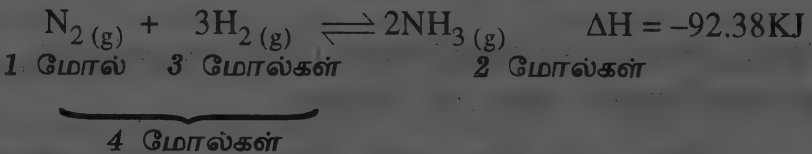
வாயுக்கள் பங்கேற்கும் மீள்வினையில், அழுத்தத்தை அதிகரித்தால், எத்திண்கில் கனஅளவு குறையக்கூடிய வினை நிகழுமோ அத்திண்கில் சமநிலை நகரும். மாறாக, அழுத்தத்தைக் குறைந்தால் கன அளவு அதிகரிக்கக்கூடிய வினை நிகழுமோ அத்திண்கில் சமநிலை நகரும். மாறாக, அழுத்தத்தைக் குறைந்தால் கன அளவு அதிகரிக்கக்கூடிய வினை நிகழும். மீள்வினையின்போது. கனஅளவில் மாற்றம் ஏற்படாவிடின், அழுத்தத்தில் ஏற்படுத்தும் மாற்றம் சமநிலையைப் பாதிக்காது. இவ்விளைவுகளைச் சுருக்கமாகக் கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் காணலாம்.

மாற்றம்	வினையின் வகை	சமநிலைக் கலவையின் இயையில் ஏற்படும் மாற்றம்	சமநிலை மாறிலியில் ஏற்படும் மாற்றம்
1. வெப்பநிலையை அதிகரித்தல்	a) வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினை $A+B \rightleftharpoons C+D$	முன்னோக்கு வினைக்குச் சாதகமாகும்.	அதிகரிக்கும்
	b) வெப்பமழிழ வினை $A+B \rightleftharpoons C+D + \text{வெப்பம்}$	பின்னோக்கு வினைக்குச் சாதகமாகும்.	குறையும்
2. வெப்பநிலையை குறைத்தல்	a) வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினை	பின்னோக்கு வினைக்குச் சாதகமாகும்.	அதிகரிக்கும்
	b) வெப்பம் உமிழும் வினை	முன்னோக்கு வினைக்குச் சாதகமாகும்.	குறையும்
3. அழுத்தத்தை அதிகரித்தல்	a) வினைபடுபொருள்களின் மோல் எண்ணிக்கை > வினைபொருள்களின் மோல் எண்ணிக்கை	முன்னோக்கு வினைக்குச் சாதகமாகும்.	மாறாது.
	b) வினைபடுபொருள்களின் மோல் எண்ணிக்கை < வினைபொருள்களின் மோல் எண்ணிக்கை	பின்னோக்கு வினைக்குச் சாதகமாகும்.	மாறாது.

4. அழுத்தத்தை குறைத்தல்	<p>c)வினைபடுபொருட்களின் மோல் எண்ணிக்கை = வினைபொருட்களின் மோல் எண்ணிக்கை</p> <p>a)வினைபடுபொருட்களின் மோல் எண்ணிக்கை > வினைபொருட்களின் மோல் எண்ணிக்கை</p> <p>b)வினைபடுபொருட்களின் மோல் எண்ணிக்கை < வினைபொருட்களின் மோல் எண்ணிக்கை</p> <p>c)வினைபடுபொருட்களின் மோல் எண்ணிக்கை = வினைபொருட்களின் மோல் எண்ணிக்கை</p>	<p>பாதிப்பு இல்லை</p> <p>பின்னோக்கு வினைக்குச் சாதகமாகும்.</p> <p>முன்னோக்கு வினைக்கு சாதகமாகும்.</p> <p>பாதிப்பு இல்லை</p> <p>முன்னோக்கு வினைக்குச் சாதகமாகும்.</p> <p>பின்னோக்கு வினைக்குச் சாதகமாகும்.</p>	<p>மாறாது.</p> <p>மாறாது.</p> <p>மாறாது.</p> <p>மாறாது.</p> <p>மாறாது.</p> <p>மாறாது.</p>
5. வினைபடு பொருளைச் சேர்த்தல்.	$A+B \rightleftharpoons C+D$	<p>முன்னோக்கு வினைக்குச் சாதகமாகும்.</p>	<p>மாறாது.</p>
6. வினை பொருளைச் சேர்த்தல்.	$A+B \rightleftharpoons C+D$	<p>பின்னோக்கு வினைக்குச் சாதகமாகும்.</p>	<p>மாறாது.</p>

வேதிச் சமநிலைகளில் லீ-சாட்லியர் தத்துவத்தின் பயன்பாடு

1. ஹேபர் முறையில் அமோனியா தயாரித்தல்



1) வெப்பநிலை மாற்றத்தால் ஏற்படும் விளைவு

இவ்வினை ஒரு வெப்பம் உமிழும் வினையாதலால் வெப்பநிலையை உயர்த்தினால் அமோனியா விளைச்சல் குறையும் ஆகவே, அதிக அமோனியா தயாரிக்க வேண்டுமானால் வெப்பநிலையைக் குறைத்து முன்னோக்கு வினையை நடைபெறச்

செய்ய வேண்டும். குறைந்த வெப்பநிலையிலோ வினைவேகம் மிகவும் குறைவு. எனவே போதுமான அளவு அமோனியா வினைச்சல் ஏற்பட உகந்த வெப்பநிலையான 773K வெப்பநிலையில் வினை நிகழ்த்தப் படுகிறது. மேலும் வினையூக்கியாக இரும்பு பயன்படுத்தப் படுகிறது.

2) அழுத்த மாற்றத்தால் ஏற்படும் விளைவு

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் அழுத்தத்தை அதிகரித்தால் கனஅளவு குறையும் திண்கில் வினை நடைபெறும். அதாவது அமோனியா தயாரிக்க அதிக அழுத்தம் உதவும்.

3) செறிவு மாற்றத்தால் ஏற்படும் விளைவு

சமநிலைக் கலவையில் N_2 அல்லது H_2 அல்லது இரண்டின் செறிவையும் அதிகரித்தால், அப்பொருட்களைப் பயன்படுத்திக் கொள்ளும் திண்கில் வினைநடைபெறும். அதாவது முன்னோக்கு வினை நிகழ்ந்து அதிக அமோனியா விளையும்.

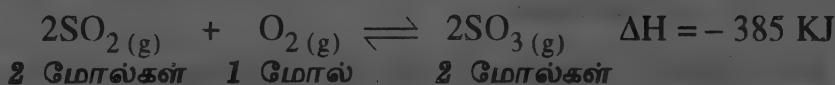
லீ-சாட்லியர் தத்துவத்தைப் பயன்படுத்தி, அதிக அளவில் அமோனியா தயாரிக்கத் தேவையான காரணக் கூறுகளாக அறியப்படுவன:

i) உகந்த வெப்பநிலை 773K; இரும்பு வினையூக்கி

ii) அதிக அழுத்தம்

iii) கூடுதல் N_2 , H_2 செறிவு

தொடுமுறையில் (Contact Process) SO_2 வாயுவை SO_3 ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்தல்



3 மோல்கள்

முன்னோக்கு வினை வெப்பம் உமிழ்வதாகவும், கனஅளவு குறைவதாகவும் உள்ளது.

i) வெப்பநிலை மாற்றத்தால் விளைவு

வெப்பநிலையை உயர்த்துதல் என்பது வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினை, அதாவது பின்னோக்கு வினை நிகழவே சாதகமாகும். ஆகவே அதிக SO_3 விளைச்சலைப் பெற குறைந்த வெப்பநிலையே சாதகமானதாகும். ஆனால் குறைந்த வெப்பநிலையில் வினை வேகம் குறையும். ஆகவே வினைவேகம் குறையாமல் அதிக SO_3 விளைய உகந்த வெப்பநிலை 823K ஆகும். வினையை விரைவுபடுத்த பிளாட்டினம் பூசப்பட்ட அஸ்பெஸ்டாஸ் அல்லது வனேடியம் பென்டாக்சைடு வினையூக்கியாகப் பயன்படுத்தப்படும்.

ii) அழுத்த மாற்றத்தால் ஏற்படும் விளைவு

முன்னோக்கு வினையான SO_3 தயாரித்தலில் கன அளவு குறைகிறது. எனவே அழுத்தத்தை அதிகரித்தல் முன்னோக்கு வினையை ஆதரிக்கும். தொகுப்பு முறையில் பயன்படுத்தப்படும் அழுத்தம் 200 வளிமண்டல அழுத்தமாகும்.

iii) செறிவு மாற்றத்தினால் ஏற்படும் விளைவு

SO_3 தயாரிக்க, 1:2 விகிதத்தில் ஆக்ஸிஜனும், சல்பர் டையாக்சைடும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இதிலிருப்பதை விடக் கூடுதலளவு O_2 பயன்படுத்துவதால் ஏற்படும் இடையூற்றை விலக்க, விளைபொருளான SO_3 ன் செறிவு அதிகரிக்கப்படும். அதாவது, முன்னோக்கு வினை நிகழச் சாதமாகும். அது போல், சமநிலைக் கலவையிலிருந்து SO_3 வாயுவைத் தொடர்ந்து அகற்றினால் அதன் செறிவில் ஏற்படும் இழப்பை ஈடுகட்டும் விதமாக முன்னோக்கு வினை நடைபெறும்.

இவ்வாறாக லீ-சாட்லியர் தத்துவத்தைப் பயன்படுத்தி,

அதிக SO_3 விளைச்சலைப் பெறத் தேவையான காரணக் கூறுகளாக அறியப்படுவன :

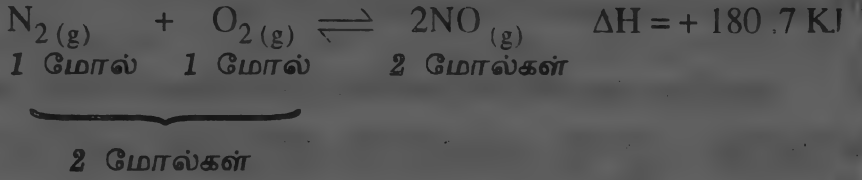
i) உகந்த வெப்பநிலை 823K

ii) வனேடியம் பென்டாக்சைடு வினையூக்கி

iii) உயரழுத்தம் 200 வ.ம. அழுத்தம்

iv) கூடுதல் O_2 செறிவும் விளைபொருளான SO_3 வாயுவைச் சமநிலைக் கலவையிலிருந்து அகற்றுதலும்.

பர்க்லண்டு ஐடு (Birkland-Eyde) முறைப்படி நைட்ரிக் ஆக்சைடு தயாரித்தல்



முன்னோக்கு வினை வெப்பம் உட்கொள்வதாகவும், கன அளவு மாற்றமேற்படாததாகவும் உள்ளது.

i) வெப்பநிலை மாற்றத்தால் ஏற்படும் விளைவு

NO உருவாகும் முன்னோக்கு வினை வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினையாகையால், வெப்பநிலையை அதிகரித்தல் NO விளைச்சலை அதிகப்படுத்தும்.

ii) அழுத்த மாற்றத்தால் ஏற்படும் விளைவு

இம்மீள் வினையில் வினைபடு பொருட்களின் மொத்த கன அளவு (மோல்களின் எண்ணிக்கை) விளைபொருளின் கன அளவிற்குச் (மோல் எண்ணிக்கைக்குச்) சமமாகும். ஆகவே அழுத்தமாற்றம் சமநிலையில் எந்த பாதிப்பையும் உண்டாக்காது.

iii) செறிவு மாற்றத்தால் ஏற்படும் விளைவு

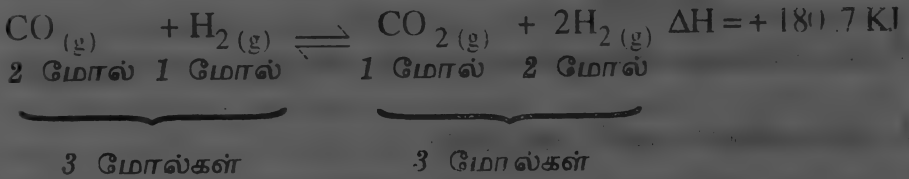
N_2 அல்லது O_2 அல்லது இரண்டின் செறிவையும் அதிகப்படுத்தினால், அதனால் சமநிலைக்கு ஏற்படும் இடை யூற்றை அகற்ற மேலும் அதிக NO உருவாகும்.

இவ்வாறாக லீ-சாட்லியர் தத்துவப்படி, அதிக NO விளைச்சலைப் பெறத் தேவையான காரணக் கூறுகளாக அறியப்படுவன:

i) அதிக வெப்பநிலை

ii) அதிக செறிவில் N_2, O_2 வினைபடுபொருட்கள்

போஷ் (Bosch) முறையில் H_2 தயாரித்தல்



முன்னோக்கு வினை வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினை; பொருட்களின் கன அளவில் மாற்றமில்லை. ஆகவே, அதிக அளவில் H_2 வாயுவைத் தயாரிக்க :

i) வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் முன்னோக்கு வினை நடைபெறும்.

ii) அழுத்த மாற்றத்தால் எந்த பாதிப்பும் ஏற்படாது.

iii) வினைபொருட்களைச் சமநிலைக் கலவையிலிருந்து அகற்றுவதால் அவை உண்டாக்கும் நிலை ஆதரிக்கப்படும்.

மேற்கண்ட தொழில் முறைத் தயாரிப்பு முறைகளில்

லீ-சாட்லியர் தத்துவத்தின் பயன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு பட்டியலிடலாம்.

தயாரிப்புமுறை	வினை	தேவையான வெப்பநிலை	தேவையான அழுத்தம்	தேவையான செறிவு
1. ஹேபர்முறை	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ $\Delta H = -92.38 \text{ KJ}$	உகந்தவெப்ப நிலை 773K	அதிக அழுத்தம்	கூடுதல் N_2, H_2
2. தொடுமுறை	$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ $\Delta H = -385 \text{ KJ}$	உகந்தவெப்ப நிலை 823K	அதிக அழுத்தம் 200 atm	கூடுதல் O_2 SO_3 அகற்றல்
3. பர்க்லண்ட்	$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ $\Delta H = +180.7 \text{ KJ}$	அதிக வெப்ப நிலை	—	கூடுதல் N_2, O_2
4. போஷ்முறை	$CO + H_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$ $\Delta H = +10 \text{ கி. கலோரிகள்}$	அதிக வெப்ப நிலை	—	CO_2, H_2 அகற்றல்

லீ-சாட்லியர் தத்துவத்தை இயற்புச் சமநிலைகட்குப் பயன்படுத்துதல்

1. திரவத்தின் ஆவி அழுத்தம்

திரவம் \rightleftharpoons ஆவி

திரவம் ஆவியாக மாறும் செயல் வெப்பம் உட்கொள்ளுவதாகவும், ஆவி திரவமாக மாறும் செயல் வெப்பம் உமிழ்வதாகவும் உள்ளது. லீ-சாட்லியர் தத்துவப்படி, இவ்வமைப்பிற்கு வெப்பத்தை ஊட்டினால் சமநிலை வலப்புறம் நகரும். அதாவது திரவம் ஆவியாகும். எனவே, வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் ஒரு திரவத்தின் ஆவி அழுத்தம் அதிகரிக்கும்.

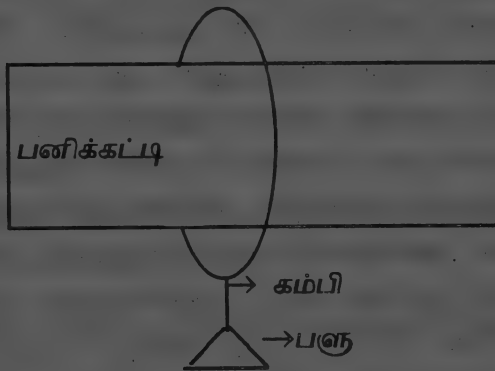
2. திரவத்தின் கொதிநிலை மீது அழுத்தம் ஏற்படுத்தும் விளைவு

திரவம் ஆவியாகும் போது, அதன் ஆவியழுத்தம் அதிகரிக்கும். அமைப்பின் மீது அழுத்தத்தை அதிகரித்தால் சமநிலையில் ஏற்படும் இடையூற்றை நீக்க, ஆவி குளிர்ந்து திரவமாகி அழுத்தத்தைக் குறைக்கும் செயலில் ஈடுபடும். ஆகவே

அழுத்தம் அதிகமானால் ஆவியழுத்தம் குறையும். இச்சூழ்நிலையில் திரவத்தைக் கொதிக்க வைக்க, கூடுதல் வெப்பநிலை தேவைப்படும். எனவேதான், அதிக அழுத்தத்தில் திரவத்தின் கொதிநிலை அதிகரிக்கிறது.

3. திரவத்தின் உறைநிலை (அல்லது திண்மத்தின் உருகுநிலை) மீது அழுத்தம் ஏற்படுத்தும் விளைவு

உருகுநிலையில் திண்மம் \rightleftharpoons திரவம் என்ற சமநிலை நிலவுகிறது. ஒரு திண்மம் உருகும் போது, கன அளவு அதிகரிக்கலாம் அல்லது குறையலாம். எடுத்துக்காட்டாக, பனிக்கட்டி உருகும் போது கன அளவு குறைகிறது. அதாவது, நீரின் கன அளவு திண்ம நிலையில் இருப்பதை விடத் திரவ நிலையில் குறைவாக இருக்கும். எனவே, அழுத்த அதிகரிப்பானது, கன அளவு குறைவுடன் அமையும் செயல் நிகழ்ச்சி சாதகமாகும். பனிக்கட்டித்துண்டு ஒன்றின் மீது, கம்பியினால் சுற்றிய பளுவை மாட்டினால், அழுத்தம் அதிகமாகி, கம்பி பனிக்கட்டியைத் தொடுமிடத்தில் பனிக்கட்டி உருகும். அழுத்தம் அதிகமாகும் போது, பனிக்கட்டி உருகாமல் தடுக்க, வெப்பநிலையைக் குறைக்க வேண்டும்; அதாவது அழுத்தம் அதிகமானால் உருகுநிலை குறையும்.



மாறாக, சல்பர் உருகும் போது, கன அளவு அதிகரிக்கும். எனவே, இவ்வமைப்பின் மீது அழுத்தத்தை அதிகரித்தால், திண்மம் \rightleftharpoons திரவம் சமநிலை இடப்புறம் நகரும். அதாவது, அழுத்தம் அதிகரித்தால், உருகுநிலை அதிகரிக்கும்.

4. கரைதிறன் மீது வெப்பநிலை ஏற்படுத்தும் விளைவு

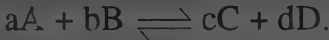
பெரும்பான்மையான உப்புக்கள் கரையும் போது, வெப்பம் உட்கொள்ளப்படுகிறது. எனவே, கரையாத உப்புடன் சமநிலையில் இருக்கும் பூரிதக் கரைசலைச் சூடுபடுத்தினால், மேலும் அதிக உப்பு கரைகிறது. அதாவது, வெப்பநிலையை அதிகரித்தால், உப்பின் கரைதிறன் அதிகரிக்கும்.

ஆனால் சில உப்புக்கள் (கரிம அமிலங்களின் கால்சியம் உப்புக்கள்) நீரில் கரையும் போது வெப்பம் உமிழப்படுகிறது. இத்தகைய உப்புகளுக்கு, வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் கரைதிறன் குறையும்.

வேதிச் சமநிலையும் வெப்ப இயக்கவியலும்

1. வினைநிகழும் அளவைப்பற்றிய தே-தொனேரின் கருத்துக்கள் (De Donder's Concept of degree of advancement of a reaction)

ஒரு மூடிய கலனில் கீழ்க்கண்ட வினை நிகழ்கிறது.



வினை மூடிய கலனில் நிகழ்வதால், நேரம் செல்லச் செல்ல வினையில் ஈடுபடும் பொருட்களின் மோல்களின் எண்ணிக்கை தொடர்ந்து மாறிடினும், அமைப்பின் மொத்த நிறை மாறாது. ξ என்பது வினை நிகழும் அளவையும், $d\xi$ என்பது ஒரு சில கால இடைவெளியில் வினை நிகழும் அளவில் ஏற்படும் மாற்றத்தையும் குறிக்கும். வினைபடு பொருட்களான A, B ஆகியவற்றின் அளவுகளில் ஏற்படும் குறைவு $a d\xi$, $b d\xi$ என்றும் வினைபொருட்களான C, D ஆகியவற்றின் அளவுகளில் ஏற்படும் அதிகரிப்பு $c d\xi$, $d d\xi$ என்றும் ஆகும். இந்த மாற்றங்கள் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதப்படும் :

$$dn_A = -a d\xi$$

$$dn_B = -b d\xi$$

$$dn_C = c d\xi$$

$$dn_D = d d\xi$$

வெப்பநிலையும் அழுத்தமும் மாறா நிலையில், வினை நிகழும் அளவில் ஏற்படும் சிறு மாற்றத்திற்கு, கிப்ஸ் தனி ஆற்றலில் (Gibbs free energy) ஏற்படும் மாற்றம்,

$$(dG)_{T,P} = \sum \mu_i dn_i$$

$$= (c \mu_C + d \mu_D - a \mu_A - b \mu_B) d\xi$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = (C \mu_C + d \mu_D - a \mu_A - b \mu_B)$$

$$= \sum v_i \mu_i$$

$$\text{இதில் } v_i = (c + d) - (a + b)$$

$$\text{தே-தொனேர் அறிமுகப்படுத்திய } \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

என்பது வினை நிகழும் அளவில் ஏற்படும் ஓரலகு மாற்றத்தின் போது ஏற்படும் ஜிப்ஸ் தனி ஆற்றல் மாற்றம் எனப்படும்.

$$\text{மூன்று சூழ்நிலைகள் ஏற்படலாம் } \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} \text{ என்பதன்}$$

i) மதிப்பு எதிர்க்குறியுடையதாயின், வினை இடமிருந்து வலம் நோக்கி நிகழும்;

ii) மதிப்பு நேர்க்குறியுடையதாயின், வினை வலமிருந்து இடம் நோக்கி நிகழும்.

iii) மதிப்பு பூஜ்யமாயிருப்பின், அமைப்பு சமநிலையில் இருக்கும்.

2) வெப்ப இயக்க இயலிலிருந்து நிறை தாக்க விதியை வருவித்தல்

சமநிலைப் பெட்டி என்னும் கற்பனைப் பெட்டியைப் பயன்படுத்தி வாண்ட்-ஹாஃப் வெப்ப இயக்க இயலிலிருந்து நிறைதாக்க விதியை வருவித்தார். வெப்ப நிலை மாறா

நிலையில், இப்பெட்டியினுள் இருக்கும் அனைத்து அமைப்புகளும் ஒன்றுடனொன்று சமநிலையில் இருக்கும்.

கற்பனையான இப்பெட்டியின் தன்மைகளாவன

i) பெட்டியின் சுவர்கள் கட்டுறுதியானவை; வரையறைப்படாத பரிமாணங்களுடையவை.

ii) அமைப்பின் வெவ்வேறு கூறுகள் ஊடுருவி உட்புகுத்தக்கனவாகப் பெட்டியின் சுவர்கள் அமைக்கப் பட்டுள்ளன.

iii) பெட்டியினுள்ளிருக்கும் வெவ்வேறு கூறுகளும் ஒன்றுடனொன்று சமநிலையில் இருக்கும்.

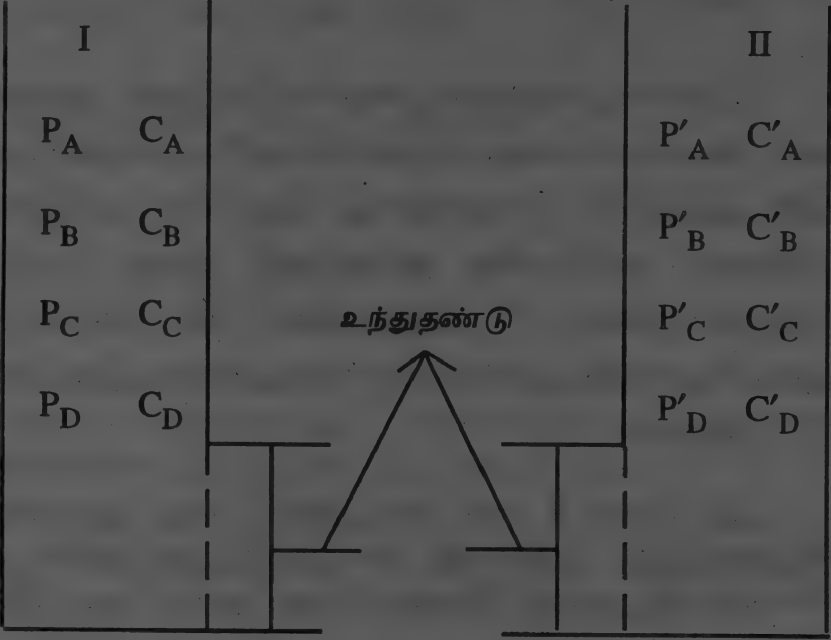
iv) பெட்டியினுள்ளிருக்கும் ஓர் அமைப்பு வேதி மாற்றத்திற்கு உள்ளானால், செய்யப்படும் வேலை பூஜ்யமாகும்.

v) எந்த ஒரு கூறும் மிகச் சிற்றளவில் உட்புகுத்தப்பட்டாலும், வெளியேற்றப்பட்டாலும், அதன் செறிவில் அல்லது பகுதி அழுத்தத்தில் மாற்றம் ஏற்படாத வகையில் பெட்டியின் பரிமாணங்கள் மிகப் பெரியனவாகப் புனைவு செய்யப் பட்டுள்ளன.

vi) பெட்டியினுள்ளிருப்பவை வாயுக்களெனில், அவை சீர்மைத தன்மையுடையனவாகக் கருதப்படுகிறது.

vii) பெட்டியின் வெப்பநிலையானது மாறாது நிலையாக வைக்கப்பட்டுள்ளது. A, B, C, D என்னும் கூறுகள் எப்போதும் சமநிலையில் இருக்கும்படியான இரு சமநிலைப் பெட்டிகள் உள்ளன. முதற் பெட்டியில், A, B, C, D ஆகியவற்றின் செறிவுகள் முறையே C_A , C_B , C_C , C_D என்றும் பகுதி அழுத்தங்கள் முறையே என்றும் P_A , P_B , P_C , P_D என்றும் குறிப்பிடப்படுகின்றன. இவ்வாறே, இரண்டாவது பெட்டியில் இதே கூறுகளின் செறிவுகள்

முறையே C_A', C_B', C_C', C_D' , என்றும் பகுதி அழுத்தங்கள் முறையே P_A', P_B', P_C', P_D' , என்றும் குறிப்பிடப்படுகின்றன. முதலாவது பெட்டியிலிரு ஒரு மோல் A, வெளியே எடுக்கப்பட்டு, இரண்டாவது பெட்டியினுள் புகுத்தப்படுகிறது. இவ்விட மாற்றம் படிப்படியாக நிகழ்த்தப்படுகிறது.



1. முதலாவது பெட்டியிலுள்ள உந்துதண்டை நுண்ணளவில் மெதுவாக வெளியே இழுப்பதன் மூலம் பெட்டியினுள்ளிருக்கும் Aயின் பகுதி அழுத்தம் P_A மாறாதவாறு, ஒரு மோல் A வெளியேற்றப்படுகிறது. P_A என்ற அழுத்தத்தில் A யின் மோலார் கன அளவு V_A எனில், இச்செயலின் போது நடைபெற்ற வேலை = $P_A V_A$

2. முதலாவது பெட்டியிலிருந்து வெளியே வந்துள்ள ஒரு மோல் A யின் பகுதி அழுத்தம் வெப்பநிலை மாறா நிலையிலும், மீள் முறையிலும் P_A விலிருந்து P'_A வாக மாற்றப்படுகிறது. இப்போது நடைபெறும் வேலை,

$$= RT \ln \frac{P_A}{P'_A}$$

3. இப்போது A இரண்டாவது பெட்டியினுள் புகுவதற்குத் தயார் நிலையில் உள்ளது. இரண்டாவது பெட்டியினுள் A யின் பகுதி அழுத்தம் (P'_A) மாறாதவாறு, உந்துதன்னை நுண்ணளவு மெதுவாக உள்நோக்கித் தள்ளுவதன் மூலம் A உள்ளே செலுத்தப்படுகிறது. P'_A அழுத்தத்தில் A யின் மோலார் கன அளவு V'_A எனில், இச்செயலின் போது செய்யப்படும் வேலை $P'_A V'_A$ ஆகும்.

ஒரு மோல் A யை வெப்பநிலை மாறா நிலையிலும், மீள்முறையிலும், முதலாவது பெட்டியிலிருந்து இரண்டாவது பெட்டிக்கு இடமாற்றம் செய்யும் போது நடைபெறும் மொத்த வேலை.

$$W_1 = P_A V_A + RT \ln \frac{P_A}{P'_A} - P'_A V'_A$$

A சீர்மைத் தன்மையுடைய வாயுவானதால்,

$$P_A V_A = P'_A V'_A$$

$$\text{எகவே } W_1 = RT \ln \frac{P_A}{P'_A}$$

பகுதி அழுத்தங்களோ, செறிவிற்கு நேர்வி கிதத்திலிருப்பவை

$$\text{எனவே } W_1 = RT \ln \frac{C_A}{C'_A}$$

மேற்சொன்னவாறே, ஒரு மோல் B யை முதலாவது பெட்டியிலிருந்து இரண்டாவது பெட்டிக்கு இட மாற்றம் செய்கையில் செய்யப்படும் வேலை

$$W_2 = RT \ln \frac{C_B}{C'_B} \quad \text{அல்லது}$$

$$W_2 = RT \ln \frac{P_B}{P'_B}$$

சரியான விகிதத்தில் C யும் D யும் வினைபுரிந்து A யையும் B யையும் வினைவித்துச் சமநிலைப்படுத்துவதால், A, B ஆகியவற்றின் செறிவுகளில் மாற்றமேற்படாது.

அதன்பின், ஒரு மோல் C இரண்டாவது பெட்டியிலிருந்து அகற்றப்பட்டு, முதலாவது பெட்டியினுள் புகுத்தப்படுகிறது. இச்செயலின் போது நடைபெறும் மொத்த வேலை

$$\text{எனவே } W_3 = RT \ln \frac{P'_C}{P_C} \quad \text{அல்லது } W_3 = RT \ln \frac{C'_C}{C_C}$$

மேலும், ஒரு மோல் D யை இரண்டாவது பெட்டியிலிருந்து முதலாவது பெட்டிக்கு இடமாற்றம் செய்யும் போது நடைபெறும் வேலை.

$$W_4 = RT \ln \frac{P'_D}{P_D} \quad \text{அல்லது } W_4 = RT \ln \frac{C'_D}{C_D}$$

முதலாவது பெட்டியினுள்புகும் C யும் D யும் வினைபுரிந்து போதுமான அளவு A யையும் B யையும் உருவாக்கிச் சமநிலைப்படுத்தும்.

இரு பெட்டிகளும் தமது ஆரம்பநிலைக்கு மீண்டுவிடுவதாலும், நடைபெற்ற செயல்களையாவும் மாறாத வெப்பநிலையில் நடத்தப்பட்டதாலும், இது வெப்பநிலை மாறா நிலையில் நிகழ்ந்த ஒரு சுழற் செயலாகும். (Cyclic Process)

வெப்பநிலை மாறா நிலையில் நிகழ்ந்த சுழற் செயலின் போது நடைபெற்ற மொத்த வேலையின் மதிப்பு பூஜ்யமாகும்.

அதாவது, $W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = 0$ அல்லது

$$RT \ln \frac{P_A}{P'_A} + RT \ln \frac{P_B}{P'_B} + RT \ln \frac{P'_C}{P'_C} + RT \ln \frac{P'_D}{P'_D} = 0$$

இதை மாற்றி எழுதினால்,

$$RT \ln \frac{P_A}{P'_A} + RT \ln \frac{P_B}{P'_B} = RT \ln \frac{P_C}{P'_C} + RT \ln \frac{P_D}{P'_D}$$

$$\ln \frac{P_A \times P_B}{P'_A \times P'_B} = \ln \frac{P_C \times P_D}{P'_C \times P'_D}$$

$$\frac{P_A \times P_B}{P'_A \times P'_B} = \frac{P_C \times P_D}{P'_C \times P'_D}$$

$$\text{அல்லது } \frac{P_C \times P_D}{P_A \times P_B} = \frac{P'_C \times P'_D}{P'_A \times P'_B} = K_P$$

$$\text{அவ்வாறே, } \frac{C_C \times C_D}{C_A \times C_B} = \frac{C'_C \times C'_D}{C'_A \times C'_B} = K_C$$

இவை நிறைதாக்க விதியின் வெவ்வேறு வடிவ வெளிப்பாடுகளாகும்.

நிறைதாக்க விதியும் வேதி அழுத்தமும்

$pA + qB + \dots \rightleftharpoons rC + mD + \dots$ என்ற மீள்வினையில் வினையின் தொடக்கத்தில் A, B ஆகியவற்றின் செறிவுகள் C_A, C_B என்பன; வினையின் முடிவில் C, D ஆகியவற்றின் செறிவுகள் C_C, C_D என்பன. T என்ற வெப்பநிலையில் A, B, C, D ஆகியவற்றின் வேதி அழுத்தங்கள் (ஒரு மோலுக்கான கட்டில்லா ஆற்றல்) ($\mu_A, \mu_B, \mu_C, \mu_D$) என்று குறிப்பிடப்படுகின்றன

வெப்பநிலையும் அழுத்தமும் மாறா நிலையில், அமைப்பின் கட்டில்லா ஆற்றல் $G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots$ n_1, n_2 என்பவை கூறுகளின் மோல் எண்ணிக்கையையும் μ_1, μ_2 என்பவை அக்கூறுகளின் வேதி அழுத்தத்தையும் குறிக்கின்றன.

இதன்படி,

வினைபொருட்களின் கட்டில்லா ஆற்றல் $= r\mu_C + m\mu_D$

வினைபடுபொருட்களின் கட்டில்லா ஆற்றல் $= p\mu_A + q\mu_B$

கட்டில்லா ஆற்றல்மாற்றம் $\Delta G =$ வினைபடு பொருட்களின் கட்டில்லா ஆற்றல் - வினைபடு பொருட்களின் கட்டில்லா ஆற்றல்

$$\Delta G = (r\mu_C + m\mu_D) - (p\mu_A + q\mu_B)$$

எந்த நிலையிலிருப்பினும், ஒரு பொருளின் வேதி ஆற்றல்

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$$

$\mu^\circ =$ செயல்திறன் $a=1$ எனும் திட்ட நிலையில் வேதி அழுத்தம்

$\mu =$ செயல்திறன் a என்ற நிலையில் வேதி அழுத்தம்.

வேதி அழுத்தங்களின் மதிப்புகளை, கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றத்திற்கான சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்,

$$\Delta G = [r(\mu_C^\circ + RT \ln a_C) + m(\mu_D^\circ + RT \ln a_D)] - [p(\mu_A^\circ + RT \ln a_A) + q(\mu_B^\circ + RT \ln a_B)]$$

இதனை மாற்றியமைத்தால்,

$$\Delta G = [(r\mu_C^\circ + m\mu_D^\circ) - (p\mu_A^\circ + q\mu_B^\circ)] + RT \ln \frac{a_C^r a_D^m}{a_A^p a_B^q}$$

செயல்திறன் ஓரலகாயிருக்கும் நியம நிலையில் வேதி அழுத்தம் μ° என்று குறிப்பிடப்படுவதால்,

நியம நிலையில் வினை பொருட்களின் கட்டில்லா ஆற்றல்

$$G^\circ_{\text{வினைபொருள்}} = r\mu_C^\circ + m\mu_D^\circ + \dots$$

நியம நிலையில் வினைபடு பொருட்களின் கட்டில்லா ஆற்றல் $G^\circ_{\text{வினைபடுபொருள்}} = p\mu_A^\circ + q\mu_B^\circ + \dots$

$$\therefore \Delta G^\circ = G^\circ_{\text{வினைபொருள்}} - G^\circ_{\text{வினைபடுபொருள்}} \\ = (r\mu_C^\circ + m\mu_D^\circ) - (p\mu_A^\circ + q\mu_B^\circ)$$

$$\text{ஆகவே } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^r a_D^m}{a_A^p a_B^q}$$

$$\frac{a_C^r a_D^m}{a_A^p a_B^q} = J \text{ என்று கொண்டால்,}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ = RT \ln J$$

இது வினையின் சம வெப்பநிலைச் சமன்பாடாகும்.
(reaction isotherm)

மேற்கண்ட வினை சமநிலையிலிருந்தால், $\Delta G = 0$

$$\therefore \Delta G^\circ + RT \ln J = 0$$

$$\text{அல்லது } \Delta G^\circ = -RT \ln J$$

வினைபடுபொருட்கள், வினை பொருட்கள் ஆகிய அனைத்தும் ஒரலகு செயல்திறன் கொண்ட நியமநிலையில் இருப்பதால், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், நியம நிலையில் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம் ΔG° ஒரு மாறிலியாகும். T மாறிலியாக்கப்பட்டால், R வாயு மாறிலி ஆனதால்,

$$\frac{(a_C)^r (a_D)^m}{(a_C)^p (a_D)^q} = \text{மாறிலி} = K_a$$

K_a என்பது வினையின் சமநிலை மாறிலி எனப்படும். இதுவே நிறைதாக்க விதியின் கணித வெளிப்பாடுமாகும்.

நியமநிலையில் வினையின் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம்

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$ என்பதும் ஓர் இன்றியமையாத தொடர்பாகும்.

வினைபடு பொருட்களும் வினைபொருட்களும் சீர்மை வாயுக்கள் எனில், வேதி அழுத்தம் $\mu = \mu^\circ + RT \ln P$ (P - பகுதி அழுத்தம்) μ° என்பது பகுதி அழுத்தம் ஒரலகாக இருக்கும் நியம நிலையாகும். இதிலிருந்து நியம நிலையில் வினையின் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம் $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ என்ற தொடர்பைப் பெறலாம். சமநிலை மாறிலி

$$K_p = \frac{(P_C)^r (P_D)^m}{(P_A)^p (P_B)^q} \quad \text{ஆகும்.}$$

பகுதி அழுத்தங்கள் மோலார் செறிவுகளுக்கு நேர் விகிதத்தில் இருப்பதால் சமநிலைமாறிலி

$$K_c = \frac{(C_C)^r (C_D)^m}{(C_A)^p (C_B)^q} \quad \text{ஆகும்.}$$

வேதி ஆற்றல், மோலார் பின்னங்களின் அடிப்படையில் வெளிப்படுத்தப்படுமானால் சமநிலை மாறிலி

$$K_x = \frac{(x_C)^r (x_D)^m}{(x_A)^p (x_B)^q} \quad \text{ஆகும்.}$$

K_p, K_c, K_x ஆகிய செறிவு சார்ந்த சமநிலை மாறிலி களைப் பொதுவாக K என்று குறிப்பிட்டால், $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ அல்லது, $K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$ ஒரு வினையின் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு தெரிந்தால், ΔG° யின் மதிப்பையும் ΔG° ன் மதிப்பு தெரிந்தால் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பையும் இத்தொடர்பிலிருந்து கணக்கிடலாம். இயல்பு வாயுக்களுக்கு

$$K = \frac{(f_C)^r (f_D)^m}{(f_A)^p (f_B)^q}$$

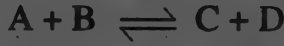
f என்பது நிலையின்மையைக் (Fugacity) குறிக்கும். இயல்பு வாயுக்களின் கலவைக்கு, $f = \gamma P$

$$K_f = \frac{(\gamma_C)^r (\gamma_D)^m}{(\gamma_A)^p (\gamma_B)^q} \times \frac{(P_C)^r (P_D)^m}{(P_A)^p (P_B)^q}$$

γ என்பது செயல்திறன் குணகமாகும்.

4. வான்ட்-ஹாஃப் சமவெப்பநிலைச் சமன்பாடு (Vant Hoft isotherm)

வெப்பநிலை மாறா நிலையில், ஏதேனுமொரு செறிவு கொண்ட வினைபடு பொருட்கள் வேறேதேனுமொரு செறிவு கொண்ட வினை பொருட்களாக மாறும் வேதிவினையின் போது ஏற்படும் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடலாம். A,B,C,D என்னும் வாயுக்கள் ஈடுபடும் ஒரு வினை.



வினையின்போது C,D ஆகியவற்றின் அளவுகள் மட்டுமன்றி, அவற்றின் கட்டில்லா ஆற்றல்களும் அதிகரிக்கின்றன. அதே சமயம் A,B ஆகியவற்றின் அளவுகள் மட்டுமன்றி, அவற்றின் கட்டில்லா ஆற்றல்களும் குறைகின்றன.

T என்ற வெப்பநிலையில், ஒரு மோல் A க்குரிய கட்டில்லா ஆற்றல்

$$G_A = G^\circ_A + RT \ln P_A$$

$P_A = A$ யின் அழுத்தம்; $P = 1$ என்ற நியமநிலையில் கட்டில்லா ஆற்றல் G°_A நியம அல்லது திட்ட கட்டில்லா ஆற்றல் எனப்படும். அவ்வாறே B,C,D ஆகியவற்றின் கட்டில்லா ஆற்றல்கள் பின்வருமாறு :

$$G_B = G^\circ_B + RT \ln P_B$$

$$G_C = G^\circ_C + RT \ln P_C$$

$$G_D = G^\circ_D + RT \ln P_D$$

வினையின் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம்

$$\Delta G = (G_C + G_D) - (G_A + G_B)$$

$$\Delta G = [G^\circ_C + RT \ln P_C + G^\circ_D + RT \ln P_D] - [G^\circ_A + RT \ln P_A + G^\circ_B + RT \ln P_B]$$

$$\Delta G = [G^\circ_C + G^\circ_D - G^\circ_A - G^\circ_B] + RT \ln \frac{P_C \times P_D}{P_A \times P_B}$$

$$= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C \times P_D}{P_A \times P_B} \quad \dots (1)$$

ΔG° என்பது வினையின் திட்ட கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றமாகும். சமநிலையில் $\Delta G = 0$

$$\therefore \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C \times P_D}{P_A \times P_B} = 0$$

$$\text{சமநிலைமாறிலி } K_p = \frac{P_C \times P_D}{P_A \times P_B}$$

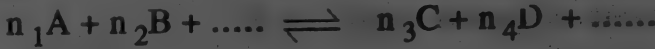
$$\text{ஆகவே, } \Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

இதைச் சமன்பாடு (1)ல் பதிலீடு செய்தால்,

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_C \times P_D}{P_A \times P_B}$$

அல்லது

$$-\Delta G = RT \ln K_p - RT \ln \frac{P_C \times P_D}{P_A \times P_B}$$



$$-\Delta G = RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_C^{n_1} \times P_D^{n_2}}{P_A^{n_3} \times P_B^{n_4}}$$

$$-\Delta G = RT \ln K_p - RT \sum \ln P$$

$$p \propto c$$

$$-\Delta G = RT \ln K_c - RT \sum \ln c$$

வினை எந்தத் திசையில் முன்னேறுகிறது என்பதை அறிய இத்தொடர்பு உதவுகிறது.

5. சமநிலை மாறிலியின் வெப்பநிலைச் சார்பு

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\text{இதிலிருந்து } \Delta G^\circ / T = -RT \ln K_p \quad \dots \dots \dots (1)$$

இதை வகைப்படுத்தினால்

$$\frac{\partial (\Delta G^\circ / T)}{\partial T} = R \frac{d \ln K_p}{dT} \quad \dots \dots \dots (2)$$

கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின்படி,

$$\left[\frac{\partial (\Delta G^\circ / T)}{\partial T / T} \right]_p = \Delta H^\circ \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$\left[\frac{\partial (\Delta G^\circ / T)}{\partial T} \right]_p = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2} \quad \dots \dots \dots (4)$$

2, 4 சமன்பாடுகளை ஒப்பிட்டால்,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

ΔH° என்பது வினையின் திட்ட வெப்பமாகும். இச்சமன்பாடு வாண்ட்ஹாஃப் சமன்பாடாகும்.

இச்சமன்பாட்டின் தொகைப்படுத்திய வடிவம் :

ஒரு குறுகிய வெப்பநிலை விரிபரப்பினுள், ΔH° வெப்பநிலையைச் சாராததாக எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது.

$$\int d \ln K_p = \int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

$$\log K_p = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303 RT} + C$$

C தொகைப்படுத்துதல் மாறிலியாகும். $\log K_p$ யின் மதிப்பை $1/T$ யின் மதிப்பிற்கெதிராக வரைபடம் வரைந்தால், நோக்கோடு கிடைக்கும், அதன் சாய்வின் மதிப்பு $-\Delta H^\circ/2.303 R$ இடைவெட்டு தூரம் C ஆகும். சாய்விலிருந்து ΔH° ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்,

$$\Delta H^\circ = -2.303 R \times \text{சாய்வு}$$

T_1, T_2 ஆகிய இரு வேறு வெப்பநிலைகளுக்கு நடுவே சமன்பாட்டைத் தொகைப் படுத்தினால், அவற்றுக்கிடைசந்த சமநிலை மாறிலிகளின் மதிப்புகளான K_{p1}, K_{p2} மதிப்புகளைப் பெறலாம்.

$$\int_{K_{P_1}}^{K_{P_2}} d \ln K_P = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$= -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right]$$

$$\log \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right]$$

ΔH° மதிப்பு அறியப்படின், $T_1, T_2, K_{P_1}, K_{P_2}$ ஆகியவற்றுள் ஏதேனும் மூன்று மதிப்புகளும் தெரிந்திருந்தால், நான்காவது மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இச்சமன்பாடு, அழுத்தம் மாறாநிலையில் சமநிலை மாறிலியின் வெப்பநிலைச் சார்பைக் காட்டுகிறது. இது வாண்ட்ஹாஃப் ஜசோபார் (Vant-Haff isobar) எனப்படும். கன அளவு மாறா நிலையில் சமநிலை மாறிலியின் வெப்பநிலைச் சார்பைக் காட்டும் சமன்பாடு வாண்ட்ஹாஃப் ஜசோகோர் (Vant-Haff isochore) எனப்படும்.

$$\ln \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} = -\frac{\Delta E}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

T_1, T_2 ஆகிய வெப்பநிலைகளில், செறிவு சார்ந்த சமநிலை மாறிலிகளின் மதிப்பு K_{C_1}, K_{C_2} ஆகும், ΔE என்பது உள்ளாற்றல் மாற்றத்தைக் குறிக்கும்.

மாதிரிக் கணக்குகள்

1) $K_P - K_C$ தொடர்பு

1. 500°C வெப்பநிலையில் N_2, H_2 ஆகியவை வினைபுரிந்து NH_3 வைத் தரும் வினையில் $K_C = 6.0 \times 10^{-2}$ இவ்வினைக்கு K_P யின் மதிப்பு என்ன?

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$$



$$\Delta n = 2 - 4 = -2$$

$$K_C = 6.0 \times 10^{-2}$$

$$T = 500 + 273 = 773 \text{ K}$$

$$R = 0.0821 \text{ atm / deg / mole}$$

$$K_P = (6.0 \times 10^{-2}) [0.0821 \times 773]^{-2}$$

$$= 1.5 \times 10^{-5}$$



என்ற வினைக்கு, K_P யின் மதிப்பு $1.9 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$ அதே வெப்பநிலைக்கு இவ்வினைக்கு K_C யின் மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$$

$$K_C = K_P / (RT)^{\Delta n}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$R = 0.08206$$

$$\Delta n = 2 - (2+1) = -1$$

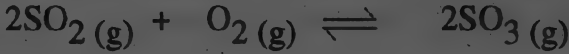
$$K_p = 1.9 \times 10^3$$

$$K_p = \frac{1.9 \times 10^3}{(0.08206 \times 298)^{-1}}$$

$$= 4.6 \times 10^4$$

II) சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடல்:

1. 717°C வெப்பநிலையில் சமநிலையிலிருக்கும்



என்ற வினையில் உள்ள வினைபடு பொருட்கள், வினைபொருட்கள் ஆகியவற்றின் செறிவுகள் வருமாறு :

$[\text{SO}_2] = 0.27$ மோல் லி⁻¹, $[\text{O}_2] = 0.4$ மோல் லி⁻¹, $[\text{SO}_3] = 0.33$ மோல் லி⁻¹, இவ்வெப்பநிலையில் K_C யின் மதிப்பைக் கணக்கிடுக:

வினையின் சமநிலை மாறிலி

$$K_C = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

$$= \frac{[0.33]^2}{[0.27]^2 [0.4]} = 3.7$$

2. ஐந்துலிட்டர் கொள்ளளவுள்ள கண்ணாடிக் குமிழில் 500°C வெப்ப நிலையில் நைட்ரஜனும் ஹைட்ரஜனும் நிரப்பப்பட்டுள்ளன. சமநிலை எய்தப்படும்போது, 3 மோல் N_2 2.1 மோல் H_2 0.298 மோல் NH_3 ஆகியவை அதனுள் உள்ளன. $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$ என்ற வினைக்கு K_C யின் மதிப்பைக் கண்டுபிடிக்கவும்.

$\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3$ ஆகியவற்றின் மோலார் செறிவுகள் வருமாறு:

$$[\text{N}_2] = 3.0/5 = 0.6 \text{ மோல் /லி}$$

$$[\text{H}_2] = 2.1/5 = 0.42 \text{ மோல் /லி}$$

$$[\text{NH}_3] = 0.298/5 = 0.0596 \text{ மோல் /லி}$$

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3}$$

$$= \frac{[0.0596]^2}{[0.6] [0.42]^3}$$

$$K_C = 0.080$$

3. 444°C வெப்பநிலையில், 30 மோல் H_2 , 10.4 மோல்கள் I_2 இணைந்து 20 மோல்கள் HI உண்டாகும். வினையின் சமநிலை மாநிலியைக் கணக்கிடவும்,



ஹைட்ரஜனுடைய ஆரம்பச் செறிவு $a = 30$ மோல்கள்

அயோடினுடைய ஆரம்பச் செறிவு $b = 10,4$ மோல்கள்

சமநிலையியல் HI ன் செறிவு $2x = 20$ மோல்கள்

ஃ வினைபுரிந்த H_2, I_2 ஆகியவற்றின் செறிவு $x = 20/2 = 10$ மோல்கள்

சமநிலையில் H_2 ன் செறிவு $a - x = 30 - 10 = 20$ மோல்கள்

சமநிலையில் I_2 ஆன் செறிவு $b - x = 10.4 - 10 = 0.4$ மோல்கள்

சமநிலை மாறிலி

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2] [I_2]} = \frac{[20]^2}{20 \times 0.4} = 50$$

4. ஹைட்ரஜன் அயோடைடு சிதைவடையும் வினையில், சமநிலையில் 1920 கி HI, 25.6 கி H_2 , 101.6 கி I_2 உள்ளன. சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடுக. $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

$$HI \text{ மோலார் செறிவு } [HI] = \frac{\text{எடை}}{\text{மூலக்கூறெடை}} = \frac{1920}{128} = 15$$

$$H_2 \text{ மோலார் செறிவு } [H_2] = 25.6 / 2 = 12.8$$

$$I_2 \text{ மோலார் செறிவு } [I_2] = 101.6 / 254 = 0.4$$

சமநிலை செறிவு

$$K_C = \frac{[H_2] [I_2]}{[HI]^2}$$

$$= \frac{12.8 \times 0.4}{[15]^2} = 0.02275$$

5. 450°C வெப்பநிலையில் 46 கி அயோடினும் 1கி ஹைட்ரஜனும் சூடேற்றப்படுகின்றன. சமநிலைக் கலவையில் 1.9 கி I₂ உள்ளது. (அ) சமநிலைக் கலவையில் உள்ள வாயுக்களின் மோல் எண்ணிக்கை. (ஆ) சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

H₂ ன் ஆரம்பச் செறிவு a = 1.0 கி = 0.5 மோல்

I₂ ன் ஆரம்பச் செறிவு b = 46/254 = 0.1811 மோல்

சமநிலையில் உள்ள I₂ அளவு b - x = $\frac{1.9}{254} = 0.0075$ மோல்

$$x = b - (b-x) = 0.1811 - 0.0075$$

$$= 0.1736.$$

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

$$= \frac{4 \times 0.1736 \times 0.1736}{0.3264 \times 0.0075}$$

$$= 49.23.$$

6. ஒரு 4லிட்டர் கலனில் 8 மோல்கள் PCl₅ மூடி வைக்கப்பட்டுள்ளன. சமநிலையில் 40% PCl₅ பிரிகையடைந்து PCl₃ யும் Cl₂ யும் கிடைக்கின்றன. இவ்வினையின் சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடுக.

PCl_5 ன் ஆரம்பச் செறிவு $a = 8$ மோல்கள்

சமநிலையில் பிரிகை அடைந்த அளவு $x = \frac{40}{100} \times 8 = 3.2$ மோல்கள்

கலனின் கொள்ளளவு = 4 லி



சமநிலையில் $\frac{a-x}{v} \quad \frac{x}{v} \quad \frac{x}{v}$

$$\begin{aligned} \text{சமநிலைமாறிலி } K &= \frac{[\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]^2} = \frac{\frac{x}{v} \times \frac{x}{v}}{a-x/v} = \frac{x^2}{v(a-x)} \\ &= \frac{(3.2)^2}{4(8-3.2)} = 0.5332 \end{aligned}$$

III) K_p யைக் கணக்கிடல்

1. 25°C வெப்பநிலையில் ஆய்வு செய்யப்பட்ட



வினையில் பகுதி அழுத்தங்கள்

$$p_{\text{NOCl}} = 1.2 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NO}} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 3.0 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

K_p யின் மதிப்பைக் கணக்கிடுக

$$\text{வினையின் } K_p = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}$$

$$= \frac{[1.2]^2}{(5.0 \times 10^{-2})^2 \times 3.0 \times 10^{-1}}$$

$$= 1.9 \times 10^3$$

IV) பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடல்

$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ வினைக்குச் சமநிலை மாறிலி 636 வாயுவின் அழுத்தம் 182 மி.மீ பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடுக.

50% பிரிகை ஏற்படக்கூடிய அழுத்தம் யாது?

N_2O_4 ன் ஆரம்பச் செறிவு = 1 மோல்

$K_p = 636$, $P = 182$ மி.மீ $x = ?$

$$K_p = \frac{4x^2P}{a^2 - x^2}$$

$$636 = \frac{4x^2 \times 182}{1 - x^2}$$

$$x^2 = 0.466$$

$$x = \sqrt{0.466} = 0.683$$

50% பிரிகைக்கு $x = 0.5$

$$K_p = 636$$

$$K_p = 636 = \frac{4x(0.5)^2P}{1 - (0.5)^2}$$

$$P = \frac{636 \times 0.75}{4 \times 0.25} = 477 \text{ மி.மீ}$$

2. 250°C வெப்பநிலையில், PCl_5 ன் பிரிகைக்குரிய சமநிலை மாறிலி 1.80 ஆகும். PCl_5 50% பிரிகையடையத் தேவையான அழுத்தம் யாது?

பிரிகை வீதம் (50%) $x = 0.5$



$$K_p = 1.8 = \frac{(0.5)^2P}{1 - (0.5)^2}$$

$$1.8 = \frac{0.25P}{0.75}$$

$$P = 5.4 \text{ atm.}$$

3. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ பிரிகைக்கு, பிரிகை வீதம் 0.310 ஆகும். மொத்த அழுத்தம் 1 atm. எனும் போது, சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடுக. மொத்த அழுத்தம் 10 atm. ஆக அதிகரித்தால், பிரிகை வீதத்தின் மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

N_2O_4 ன் ஆரம்பச் செறிவு 1 மோல் என்று புனைந்து கொண்டால்,

பிரிகை வீதம் $x = 0.31$; அழுத்தம் $P = 1 \text{ atm.}$

$$K_p = \frac{4x^2P}{a^2 - x^2}$$

$$= \frac{4 \times 0.31 \times 0.31 \times 1}{1 - 0.0961}$$

$$= 0.4254$$

$$\text{அழுத்தம்} = 10 \text{ atm.}$$

$$K_p = 0.4254$$

$$x = ?$$

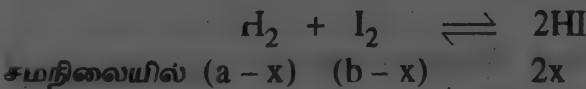
$$K_p = \frac{4x^2 \times 10}{1 - x^2} = 0.4254$$

$$0.4254 (1 - x^2) = 40x^2$$

$$x = \sqrt{\frac{0.4254}{40.4254}} = 0.1025$$

4. 465°C வெப்பநிலையில், மூடிய கண்ணாடிக் குமிழில் 25 மிலி H_2 , 18 மிலி I_2 ஆகியவற்றை நிரப்பி வைக்கும் போது சமநிலையில் 30.8 மிலி HI உண்டாகி இருக்கிறது. 465°C வெப்பநிலையில் தூய HI ன் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடுக.

சமநிலை மாறிலியை நிர்ணயித்தல்



$$2x = 30.8$$

$$x = 30.8/2 = 15.4$$

$$[H_2] = a - x = 25 - 15.4 = 9.6 \text{ மோல்கள்/லி}$$

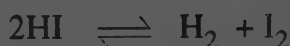
$$[I_2] = b - x = 18 - 15.4 = 2.6 \text{ மோல்கள்/லி}$$

$$[H] = 2x = 30.8$$

$$\text{சமநிலை மாறிலி } K = \frac{[HI]^2}{[H_2] [I_2]}$$

$$K = \frac{(30.8)^2}{9.6 \times 2.6} = 38$$

பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடல்



$$\text{சமநிலையில்} \quad 1-x \quad x/2 \quad x/2$$

$$\text{சமநிலை மாறிலி } K' = \frac{[H_2] [I_2]}{[HI]^2}$$

$$= \frac{\frac{x}{2} \times \frac{x}{2}}{(1-x)^2}$$

$$K' = \frac{1}{K} = \frac{x^2}{4(1-x^2)} = \frac{1}{38}$$

$$x = 0.245$$

V) ஆவி அடர்த்தியிலிருந்து பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடல்

200°C வெப்பநிலையில் PCl_5 ன் ஆவியழுத்தம் 70.25 மி.மீ

PCl_5 ன் பிரிகை வீதம் யாது?

$$\text{PCl}_5 \text{ ன் ஆவி அடர்த்தி } D = \frac{\text{PCl}_5 \text{ ன் மூலக்கூறு எடை}}{2}$$

$$= \frac{208.5}{2} = 104.25$$

கண்டுணரப்பட்ட அடர்த்தி $d = 70.25$

$$x = \frac{D - d}{d}$$

$$= \frac{104.25 - 70.25}{70.25}$$

பிரிகை வீதம் $x = 0.4841$

2. 25°C வெப்பநிலையில், 500 மிலி கொள்ளளவுள்ள கண்ணாடிக் கலனில் 1.588 கி N_2O_4 பகுதியளவு பிரிகையடைந்துள்ளபோது மொத்த அழுத்தம் 1 atm. ஆக உள்ளது. இதே வெப்பநிலையில் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடுக.

$$\text{பிரிகை வீதம் } x = \frac{D - d}{d}$$

மாறாத வெப்ப, அழுத்த நிலைகளில், வாயுக்களின் மூலக்கூறு எடைகள் அடர்த்திக்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும். ஆகவே,

$$x = \frac{M_1 - M_2}{M_2}$$

M_1 - பிரிகையடையாத வாயுவின் மூலக்கூறெடை

M_2 - சமநிலையிலுள்ள வாயுக்களின் சராசரி மூலக்கூறெடை

பிரிகையடையாத N_2O_4 மூலக்கூறு எடை $M_1 = 92$

M_2 வைக் கணக்கிடல்

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{m}{M_2} \quad m - \text{எடை}$$

$$PV = \frac{m}{M_2} RT$$

$$M_2 = \frac{m \cdot RT}{PV}$$

$$R = 0.082 \quad T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ atm. } V = 0.5 \text{ லி. } m = 1.588 \text{ கி.}$$

$$M_2 = \frac{0.082 \times 298 \times 1.588}{1 \times 0.5}$$

$$= 77.68$$

$$x = \frac{M_1 - M_2}{M_2} = \frac{92 - 77.68}{77.68}$$

$$= 0.1846$$

(VI) வான்ட்ஹாஃப் சமவெப்பநிலைச் சமன்பாடு

1. 298 K வெப்பநிலையில் $3/2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_3(\text{g})$ என்ற வினைக்கு K_p மதிப்பைக் கணக்கிடுக. வினையின் ΔG° மதிப்பு $163.43 \text{ KJ மோல்}^{-1}$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k. = -2.303 RT \log K_p$$

$$\log K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{2.303 RT}$$

$$= -\frac{163.43 \times 10^3}{2.303 \times 8.314 \times 298}$$

$$= -28.69$$

$$= 29.31$$

$$K_p = 2.0 \times 10^{-29}$$

2. $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ என்ற வினைக்கு K_p யின் மதிப்பு 1.06×10^5 . 25°C வெப்பநிலையில் நடைபெறும் இவ்வினைக்கு ΔG° மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -2.303 RT \log K_p$$

$$= -2.303 \times 8.314 \times 298 \times 1.06 \times 10^5$$

$$= -28,673.6 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -28,674 \text{ KJ mol}^{-1}$$

VII) சமநிலை மாறிலியின் வெப்பநிலைச் சார்பு

1. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ என்ற வினைக்கு 945°C , 1065°C ஆகிய வெப்பநிலைகளில் K_p யின் மதிப்புகள் முறையே 20.2 atm^{-1} , 9.21 atm^{-1} ஆகும். வினைக்குரிய ΔH° மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

$$\log \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\Delta H^\circ = 2.303 R \cdot \log \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} \left(\frac{T_2 T_1}{T_1 - T_2} \right)$$

$$= 2.303 \times 8.314 \times \log \frac{9.21}{20.2} \left[\frac{1218 \text{ K} \times 1338 \text{ K}}{1338 - 1218} \right]$$

$$= -88126.3 \text{ J மோல்}^{-1}$$

$$= -88.126 \text{ KJ மோல்}^{-1}$$

2. ஒரு வினை நிகழ்த்தும் வெப்பநிலையை 25°C இலிருந்து 35°C க்கு உயர்த்தும் போது வினையின் சமநிலை மாறிலி இரட்டிப்பாகிறது. இவ்வினைக்கு ΔH° மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

$$\log \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$T_2 = 25^\circ\text{C} + 273 = 298 \text{ K}$$

$$T_1 = 35^\circ + 273 = 308 \text{ K}$$

$$R = 1.987 \times 10^{-3} \text{ கிலோ கலோரி கெல்வின்}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

$$\frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = 2$$

$$\log \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \log 2 = 0.3010$$

$$\therefore \Delta H^\circ = 2.303 \times 1.987 \times 10^{-3} \times 0.3010 \left[\frac{308 \times 298}{308 - 298} \right]$$

$$= 12.7 \text{ கிலோ கலோரி மோல்}^{-1}$$

வினாக்கள்

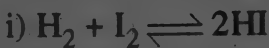
1. சமநிலை என்றால் என்ன? வேதிச் சமநிலை ஓர் இயங்குச் சமநிலை என்பதை விளக்குக.

2. நிறைதாக்க விதியைக் கூறுக?

3. சமநிலை மாறிலி என்றால் என்ன? அதன் தன்மைகள் யாவை?

4. வாயுக்களுக்கிடையேயான ஒரு மீள் வினையில் K_p, K_x, K_c ஆகியவற்றுக்கிடையே உள்ள தொடர்பை வருவிக்கவும்.

5. நிறை தாக்க விதியைக் கீழ்க்கண்ட மீள்வினைகளை ஆய்வதற்கு எவ்வாறு பயன்படுத்துவாய்?



6. PCl_5 பிரிகை வினைக்குச் சமநிலை மாறிலிகள் K_p , K_c ஆகியவற்றை வருவித்து, PCl_5 ன் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடுக?

7. N_2O_4 பிரிகை வினைக்கு நிறைதாக்க விதியைப் பொருத்துக? ஆவி அடர்த்தி மதிப்புகளைப் பயன்படுத்தி, பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடுவது எங்ஙனம்?

8. லீ-சாட்லியர் தத்துவத்தை விளக்குக.

9. லீ-சாட்லியர் தத்துவத்தைப் பயன்படுத்தி கீழ்க்கண்ட வினைகளில் அழுத்தம், வெப்பநிலை, செறிவு மாற்றங்கள் ஏற்படுத்தும் விளைவுகளை விவரிக்க?



10 வெப்ப இயக்க இயலிலிருந்து நிறைதாக்க விதியை வருவிக்க?

11. லீசாட்லியர் தத்துவத்தை இயற்பியல் சம நிலைகளுக்குப் பயன்படுத்துதல் பற்றிக் குறிப்பு வரைக?

12. ஒரு மீள் வினையின் சம வெப்பநிலைச் சமன்பாடு (reaction isotherm) என்பது யாது?

$$13. \quad \log \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303 R} = \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

என்ற தொடர்பை வருவிக்கவும்.

கணக்குகள்

1. 300K வெப்ப நிலையிலும், 1 atm அழுத்தத்திலும் 1 மோல் N_2O_4 ஒரு கலனில் வைக்கப்பட்டுள்ளது. அதன் பிரிகை வினைக்கான சமநிலை மாறிலி K_p யின் மதிப்பு 0.174 (i) அதன் பிரிகை வீதம், (ii) சமநிலைக் கலவையில் காணப்படும் அதன் மூலக்கூறு எடை ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

(விடைகள் (i) 20.41% (ii) 76.4)

2. $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ என்ற மீள் வினைக்கு $528^\circ C$ வெப்பநிலையில் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு 98.0; $680^\circ C$ வெப்பநிலையில் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு 10.5 வினைவெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை: 24.797 கலோரி)

3. கீழ்க்கண்ட வினைக்கு சமநிலை மாறிலி K_p யைக் கணக்கிடுக. $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$ திட்ட கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றத்தின் மதிப்பு $204.05 \text{ KJ மோல்}^{-1}$ ஆகும்.

(விடை 1.78×10^{-36})

4. $CO(g) + 1/2 O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ என்ற வினையில், 1000K வெப்ப நிலையில் CO_2 , CO , O_2 ஆகியவற்றின் பகுதி அழுத்தங்கள் முறையே 0.8, 0.6, 0.2 atm ஆகும். இவ்வினைக்கு K_c யின் மதிப்பை கணக்கிடுக?

(விடை 26.99)

5. $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ என்ற வினைக்கு 700K, 800K, ஆகிய வெப்பநிலைகளில் K_p யின் மதிப்புகள் முறையே 1.5×10^{-4} , 1.3×10^{-5} , ஆகும். இவ்வினையின் ΔH° மதிப்பு என்ன?

(விடை -113.88 KJ)

6. 250°C வெப்பநிலையிலும் 1atm அழுத்தத்திலும், PCl_5 82% பிரிகை அடைந்துள்ளது. அதன் பிரிகை வினைக்குரிய சமநிலை மாறிலி K_p யைக் கணக்கிடுக.

(விடை. 2.577atm)

7. 523°k வெப்பநிலையில் PCl_5 ன் பிரிகை வீதம் 0.798 1atm அழுத்தத்தில், K_p, K_c ஆகியவற்றின் மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக?

(விடை $K_p = 1.714 \text{ atm}$; $K_c = 0.0992 \text{ மோல்/லி}$)

8. 440°C வெப்பநிலையில் மூடிய குழாயில் அடைக்கப்பட்ட 2 மோல்கள் NI பிரிகையடைந்து சமநிலை எய்தும்போது 22% பிரிகை அடைந்துள்ளது. இவ்வினைக்குச் சமநிலை மாறிலி யாது?

(விடை $K_c = 0.0199$)



என்ற வினைக்குச் சமநிலை மாறிலி 4.0 ஆகும். 1 மோல் அமிலத்துடன் 8 மோல்கள் ஆல்கஹாலை வினைப்படுத்தினால் சமநிலைக் கலவையின் இயைபைக் கணக்கிடுக?

(விடை $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.033$ மோல் $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 7.033$ மோல்
 $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0.967$ மோல் $[\text{H}_2\text{O}] = 0.967$ மோல்)

10. 200°C வெப்பநிலையில் PCl_5 ன் ஆவி அடர்த்தி 57.9 அதே வெப்ப நிலையில் அதன் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடுக?

(விடை $[\alpha = 0.8])$

3 வினைவேக மாற்றம்

Catalysis

ஒரு வினை நிகழும்போது உடனிருந்து, தான் எந்த வேதி மாற்றத்திற்கும் உள்ளாகாமல், வினையின் வேகத்தை முடுக்கும் பொருள் வினையூக்கி என்று பெர்சீலியசால் வரையறுக்கப்பட்டது.

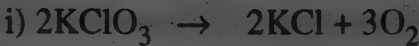
ஆனால் ஹேறுசில வினைகளில், உடனிருக்கும்பிற பொருட்களால் வினைவேகம் குறைக்கப்பட்டதும் கண்டறியப்பட்டது.

ஆகவே, பொதுவாக, ஒரு வினை நிகழும்போது உடனிருந்து, தான் எந்த வேதி மாற்றத்திற்கும் உள்ளாகாமல், வினையின் வேகத்தை மாற்றக்கூடிய பொருள் வினை வேக மாற்றி எனப்படும் என்று பெர்சீலியஸின் வரையறை மாற்றப்பட்டது. அத்தகைய பொருள் ஆற்றும் செயல் வினை வேக மாற்றம் எனப்படும்.

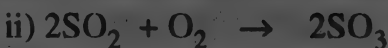
ஊக்க வினை வேக மாற்றிகள்

ஒரு வினை நிகழும்போது உடனிருந்து, தான் எந்த வேதி மாற்றத்திற்கும் உள்ளாகாமல் வினையின் வேகத்தை அதிகரிக்கவல்ல பொருள் ஊக்க வினை வேகமாற்றி எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்



பொட்டாசியம் குளோரேட் என்பது பொட்டாசியம் குளோரைடாகவும் ஆக்சிஜனாகவும் சிதைவடையும் வினையை MnO_2 முடுக்குகிறது.



வளி மண்டல ஆக்ஸிஜனால் SO_2 ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைவதைக் கரும்பிளாட்டினம் ஊக்குவிக்கிறது.

தளர்வினை வேக மாற்றிகள்

ஒரு வினை நிகழும்போது உடனிருந்து, தான் எந்த வேதிமாற்றத்திற்கும் உள்ளாகாமல் வினையின் வேகத்தைக் குறைக்கவல்ல பொருள் தளர் வினை வேகமாற்றி எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

i) குளோரோபார்ம் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து ஃபாஸ்தீன் என்னும் நச்சுப் பொருளாக மாறும் வினையை ஆல்கஹால் எதிர் முடுக்கம் செய்கிறது.



நாள்பட வைத்திருந்தால் H_2O_2 மேற்கண்டவாறு சிதைவடையும். அதனுடன் கிளிசரால், அசிட்டானிலைடு போன்ற பொருட்களைச் சேர்த்தால் சிதைவு தடுக்கப்படும். கிளிசரால், அசிட்டானிலைடு போன்ற பொருட்கள் எதிர் வினைவேக மாற்றிகள் அல்லது தளர் வினைவேக மாற்றிகள் எனப்படும்.

வினைவேக மாற்றம் இருவகைப்படும்

i) ஒரு படித்தான வினைவேக மாற்றம் (Homogeneous Catalysis)

ii) பலபடித்தான வினைவேக மாற்றம் (Heterogeneous Catalysis)

ஒரு படித்தான வினைவேக மாற்றம்

வினைபடுபொருட்களும் வினைவேக மாற்றியும் ஒரே நிலைமையில் இருப்பின், வினையில் நிகழும் வினைவேகமாற்றம் ஒரு படித்தான வினை வேக மாற்றம் எனப்படும்.

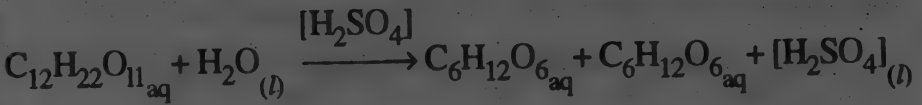
a) வாயுநிலையில் ஒரு படித்தான வினை வேக மாற்றம்

- i) சல்பர் டையாக்சைடை சல்பர் டிரையாக்சைடான ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும்போது, நைட்ரிக் ஆக்சைடு, வினை வேக மாற்றியாகச் செயல்படுகிறது.

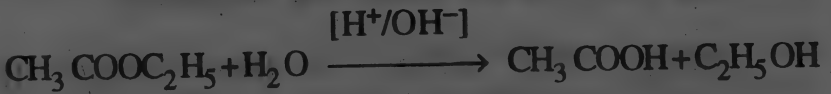


b) திரவத்தில் செயல்படும் ஒருபடித்தான வினைகள்

- i) கரும்புச் சர்க்கரையின் நீர்க்கரைசல் அமிலத்தின் முன்னிலையில் நீராற்பகுக்கப்படுகிறது.



- ii) அமிலம் அல்லது கார முன்னிலையில் எஸ்டர் நீராற்பகுக்கப்படுகிறது.

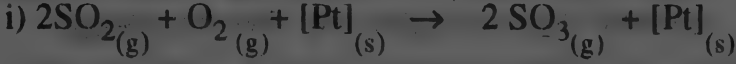


பலபடித்தான வினைவேக மாற்றம்

வினைப்பொருட்களும் வினைவேக மாற்றியும் வெவ்வேறு நிலைமையில் இருக்கும்போது வினையின் வேகத்தில் ஏற்படும் மாற்றம் பலபடித்தான வினைவேக மாற்றம் எனப்படும். பெரும்பாலும் வாயுநிலைப் பொருட்கள் ஈடுபடும் வினைகளில் திண்மப் பொருட்கள் வினை வேக மாற்றிகளாகச் செயல்படுகின்றன. நுண் துகளாக்கப்பட்ட உலோகங்கள், கம்பிவலைகள் ஆகியவற்றின் மேற்பரப்பில், வினையில் ஈடுபடும் வாயுக்கள் வினைபுரிவதால், இவ்வினை வேகமாற்றம் தொடுநிலை வினைவேக மாற்றம் (Contact Catalysis) என்றும் அழைக்கப்படும்.

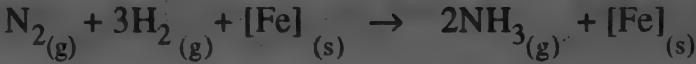
எடுத்துக்காட்டுகள்

a) வினைப்பொருட்கள் வாயுக்களாக இருத்தல்

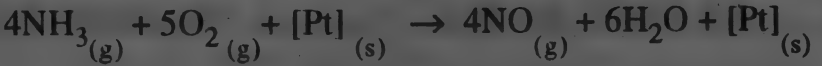


மேற்கண்ட வினைக்கு, நுண்துகளாக்கப்பட்ட பிளாட்டினம் அல்லது வனேடியம் பென்டாக்சைடு வினையூக்கியாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

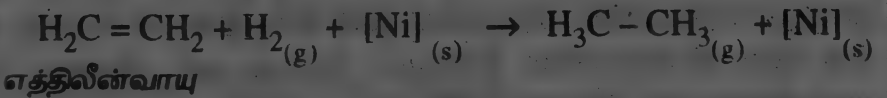
ii) ஹேபர் முறையில் அமோனியா தயாரிப்பில், நுண்துகளாக்கப்பட்ட இரும்பு, வினை வேகமாற்றியாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.



iii) நைட்ரிக் அமிலத் தயாரிப்பின் ஒரு கட்டத்தில், அமோனியா சேர்மம் நைட்ரிக் ஆக்சைடாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைவது பிளாட்டினம் வலை மீது நிகழ்கிறது.



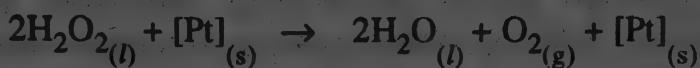
iv) நிறைவுறாத கரிமச் சேர்மங்கள் ஹைட்ரஜனேற்றமடைவது நுண்துகளாக்கப்பட்ட நிக்கல் முன்னிலையில் நடைபெறும்.



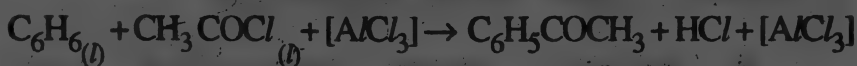
b) வினைப் பொருட்கள் திரவங்களாக இருத்தல்

i) ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு சிதைவடைவதைத் திண்ம

MnO_2 அல்லது கூழ்ம நிலையிலுள்ள Pt முடுக்கும்.



ii) பென்சீனும் அசிட்டைல் குளோரைடும் நீரற்ற AlCl_3 முன்னிலையில் வினைபுரிந்து அசிட்டோ ஃபீனோனைத் தரும்.



c) வினைப்பொருட்கள் திண்மங்களாக இருத்தல்

பொட்டாசியம் குளோரேட் சிதைவடைதல் மாங்கனீஸ் டையாக்சைடின் முன்னிலையில் நிகழும்.



வினைவேக மாற்றிகளின் இயல்புகள்

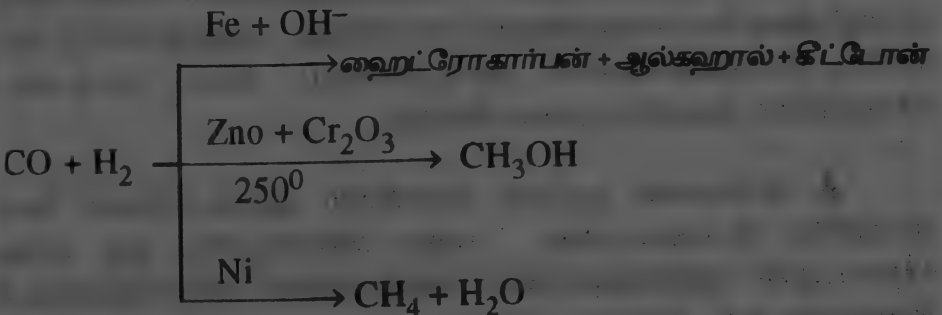
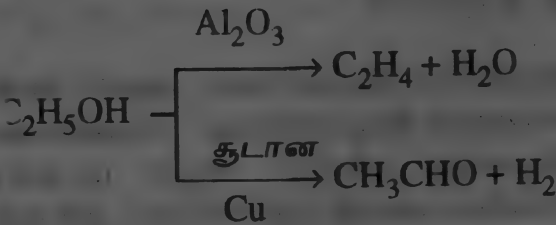
1. வினைவேக மாற்றியின் நிறையிலோ, அதன் வேதி இயைபிலோ எந்த வித மாற்றமும் நிகழ்வதில்லை. வேதிவினை நிகழும்போது, உடனிருக்கும் வினை வேக மாற்றி, மாற்றமடைவதில்லை என்பதைப் பண்பறி பகுப்பாய்வும், அளவறி பகுப்பாய்வும் நிறுவுகின்றன. சில வினைகளில் வினைவேக மாற்றி இயற்பிய மாற்றத்திற்கு உள்ளாகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, KClO_3 சிதைவடைதலை ஊக்குவிக்கும் MnO_2 கட்டிகள், வினையின் முடிவில் தூளாகிவிடும்.

2. வினையை முடுக்க, மிகச்சிறிய அளவு வினை வேக மாற்றியே போதுமானது. பத்து மில்லியனில் ஒரு பங்கு பிளாட்டின் நுண்துகள்கள், ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடைச் சிதைவடையச் செய்து விடும். ஆனால் இத்தன்மைக்கு விதிவிலக்குகள் உண்டு. ஃப்ரீடல்-கிராஃப்ட்ஸ் வினையில்,

பென்சீனை ஆல்கைலேற்றம் செய்ய, அதிகஅளவு நீரற்ற $AlCl_3$ தேவைப்படுகிறது. எஸ்டர் நீராற்பகுப்பு வினையின் வேகம், வினைவேக மாற்றியான அமிலம் அல்லது காரத்தின் செறிவைச் சார்ந்திருக்கும்.

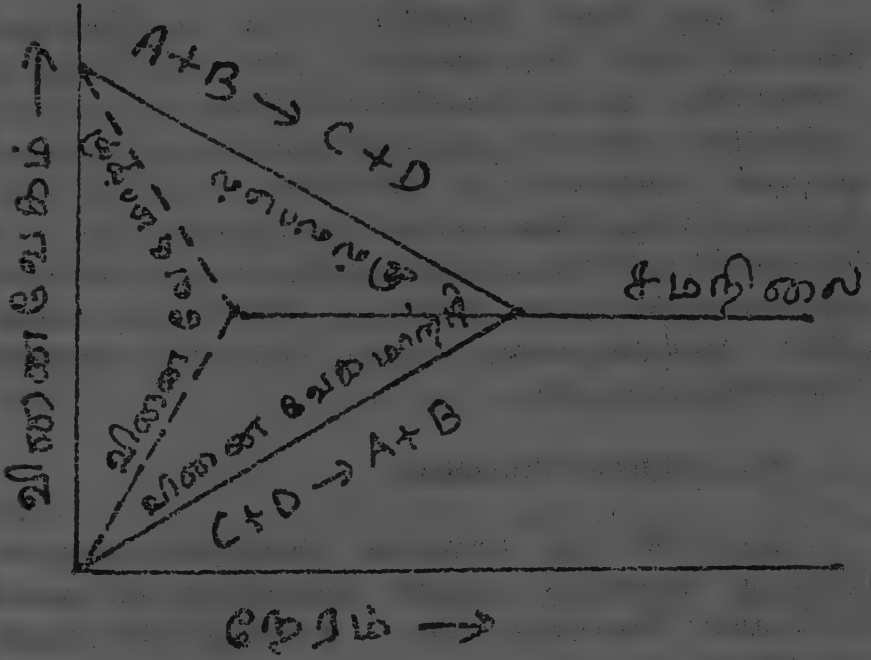
3. வினை வேகமாற்றி நுண்துகள் நிலையில்இருக்கையில் அதிக செயல் திறனைப் பெற்றுள்ளது. கல்நாரில் பரப்பப்பட்ட பிளாட்டினம் அல்லது கூழ்மப் பிளாட்டினம், ஒரு பிளாட்டினம் கட்டியைவிட அதிகச் செயல் திறனுடையது.

4. குறிப்பிட்ட வினை வேகமாற்றிகள் குறிப்பிட்ட வினைகளை மட்டுமே முடுக்கும் தன்மையுடையன. ஒரு வினைக்குப் பயனாகும் வினைவேக மாற்றி வேறொரு வினைக்குப் பயன்படாமல் போகலாம். ஒரே வினைபடுபொருள் வெவ்வேறு வினைவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் வெவ்வேறு வினைகளில் ஈடுபடும். எத்தில் ஆல்கஹால் சேர்மம் Al_2O_3 முன்னிலையில் நீர் நீக்கமும், துடான காப்பர் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் நீக்கமும் அடையும்.



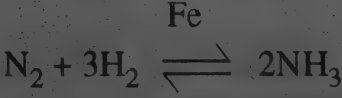
5. வினைவேக மாற்றியானது, ஏற்கெனவே தொடங்கி, நிகழ்ந்து கொண்டிருக்கும் ஒரு வினையின் வேகத்தை மாற்ற மட்டுமே செய்யுமே தவிர, புதிதாய் ஒரு வினையை ஆரம்பிக்க உதவாது.

6. மீள் வினைகளில் வினைவேக மாற்றியானது முன்னோக்கு வினையையும் பின்னோக்கு வினையையும் சம அளவில் பாதிக்கிறது. ஆகவே, வினைவேக மாற்றி சமநிலையைப் பாதிப்பதில்லை; ஆனால் துரிதமாகச் சமநிலை அடையத் துணை செய்கிறது.



$A + B \rightleftharpoons C + D$ என்ற வினையில், ஆரம்பத்தில் A, B ஆகியவற்றின் செறிவு அதிகபட்சமாக இருக்கும். நேரம் செல்லச் செல்ல வினைவேகம் குறைந்த சமநிலை எய்தப்படும். அதன் பின்னோக்கு வினையான $C + D \rightarrow A + B$ யில் C, D ஆகியவற்றின் ஆரம்பச் செறிவு பூஜ்யம். எனவே வினைவேகம் மிகக்குறைவு.

நேரம் செல்லச்செல்ல, சமநிலை எய்தப்படும் வரை வினைவேகம் அதிகரிக்கும். இதே வினைகள், வினைவேகமாற்றி உடனிருக்கையில், அதே சமநிலையை முன்னிலும் விரைவாய் எட்டும்.



ஹேபர் முறையில் அமோனியா தயாரிப்பில் வினையின் சமநிலை வினைவேக மாற்றியான இரும்பினால் மேற்கண்டவாறு விரைவில் எய்தப்படுகிறது.

7. ஒரு வினை, வினைவேக மாற்றி உடனிருந்தாலும், இல்லாவிட்டாலும் வெப்பநிலையால் ஒரே மாதிரியாகத்தான் பாதிக்கப்படும். ஆனால், வெப்பநிலையால் வினைவேக மாற்றியின் புற இயல்புகள் பாதிக்கப்பட்டால், அதன் வினைவேக மாற்றும் திறன் குன்றலாம். எடுத்துக்காட்டாக, வினைவேக மாற்றியான கூழம்பிளாட்டினம், வெப்பநிலை உயர்வால் தோய்தலுக்குட்படும். அதன் செயல்திறன் அழிவதால், முதலில் அதிகரித்துவரும் வினைவேகம், ஒரு நிலைக்குப்பின் குறைய ஆரம்பிக்கும். வினைவேகம் உச்சத்திலிருக்கும் வெப்பநிலையானது உகந்த வெப்பநிலை (Optimum Temperature) எனப்படும்.

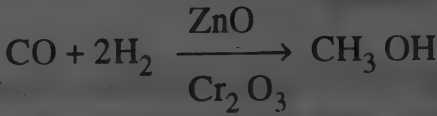
8. உயர்த்திகள் (Promoters)

ஒரு வினை வேக மாற்றியின் செயல்திறன், அதனுடன் மற்றொரு வினைவேக மாற்றும் தன்மையற்ற பொருளைச் சேர்ப்பதால் மேம்படுத்தப்படும். இவ்வகைப் பொருட்கள், உயர்த்திகள் எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு

ஹேபர் முறையில் அமோனியா தயாரிக்கப்படும்போது, இரும்பு வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படுகிறது. அதன் செயல்திறனை மேம்படுத்த மாலிப்டினமும் அலுமினியம் ஆக்சைடும் உயர்த்திகளாகச் செயல்படும்.

சில வினைகளில், இரு வினைவேக மாற்றிகளின் கலவை, அவை தனித்தனியாகச் செயல்படும் போது ஆற்றும் பணியைவிடச் சிறந்த முறையில் செயல்படுகிறது. இவ்வாறாக, கார்பன் மோனாக்சைடு வாயு. ஷைட்ரஜனால் ஒடுக்கப்பட்டு மெத்தில் ஆல்கஹாலாக மாறும் வினையில், சிங்க் ஆக்சைடு-குரோமியம் ஆக்சைடு கலவை வினையூக்கியாகச் செயல்படுகிறது.



இத்தகைய கலவைக்கு வினைவேக மாற்றிக்கலவை என்று பெயர்.

உயர்த்திகளின் செயலுக்கு விளக்கம்

i) வினைவேக மாற்றியின் படிக்கக் கூட்டிலுள்ள துகள்களுக்கு இடையேயான தூரத்தை உயர்த்திகள் அதிகரிக்கச் செய்கின்றன. எனவே, வினை வேக மாற்றியின் மேற்பரப்பில் கவரப்படும் மூலக்கூறுகளில் உள்ள பிணைப்புகள் வலுவிழந்து, எளிதில் முறியும். இதனால் வினையின் வேகம் அதிகரிக்கும்.

ii) வினைவேக மாற்றியின் மேற்பரப்பிலுள்ள மேடுபள்ளங்கள் உயர்த்திகளால் அதிகமாகும். எனவே, வினைவேக மாற்றியின் மீது கவரப்படும் வினைபடுபொருட்களின் செறிவு அதிகரித்து, வினையும் விரைவாய் நிகழும்.

9. நஞ்சுட்டுதல் (Catalytic Poisoning)

ஒரு பல படித்தான் வினை வேகமாற்றியின் செயல் திறனைக் குறைக்கவல்ல அல்லது அழிக்கவல்ல பொருள் நஞ்சு எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு

i) சல்பர்டையாக்ஸைடை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் வினையில், பிளாட்டினம் வினையுக்கியாகப் பயன்படுத்தப்படும். இதில் சிறிதளவு ஆர்சனிக் ஆக்ஸைடு இருக்க நேரிட்டால், பிளாட்டினத்தின் செயலாற்றல் குறையும். இச்செயல் நஞ்சுட்டுதல் எனப்படும். இதனைத் தவிர்ப்பதற்காகவே, பிளாட்டினத்திற்குப் பதில் V_2O_5 பயன்படுத்தப்படுகிறது.

ii) ஹைட்ரஜனை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் வினையில் Pt வினைவேக மாற்றியாகும்; கார்பன்மோனாக்சைடு அதற்கு நஞ்சாகும்.

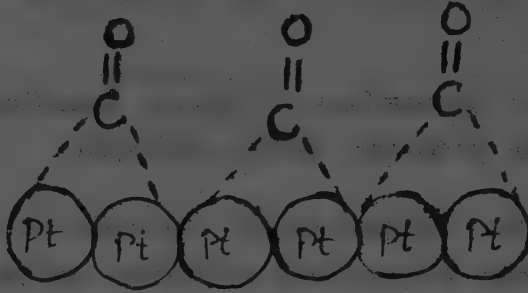
நஞ்சுட்டும் பொருள் அகற்றப்பட்டதும், வினைவேக மாற்றி தனது இழந்த செயல்திறனை மீட்டுக்கொள்ளுமாயின், அது தற்காலிக நஞ்சுட்டல் எனப்படும். அமோனியா தயாரிப்பில் வினையுக்கியான இரும்பு என்பது நீராவி அல்லது ஆக்ஸிஜனால் தற்காலிகமாக நஞ்சுட்டப்படும்.

நஞ்சுட்டும் பொருள் அகற்றப்பட்டாலும், வினைவேக மாற்றி தனது இழந்த செயல்திறனை மீட்டுக் கொள்ள இயலாத வகையில் ஊறு விளைவிக்கும் செயல் நிரந்தர நஞ்சுட்டல் எனப்படும். எடுத்துக்காட்டுகள்:

வினை	வினையுக்கி	நஞ்சு
ஹேபர் முறை	இரும்பு	CO
தொடு முறை	கல்நாரில் Pt	As_2O_3
H_2O_2 சிதைவு	கூழ்ம் Pt	HCN
எண்ணெய் H_2 ஏற்றம்	நிக்கல்	Br_2 ஆவி

விளக்கம்

i) வினை வேகமாற்றிகளின் மேற்பரப்பில் உள்ள செயல் மையங்களில் நஞ்சுகள் விருப்புடன் உள்ளதிக கொள்வதால், வினைபடுபொருட்கள் மேற்பரப்பில் கவரப்படக் குறைவான செயல் மையங்கள் மட்டுமே எஞ்சியிருக்கும். நஞ்சு மூலக்கூறுகள் ஓரடுக்கில் மட்டும் கவரப்பட்டிருப்பினும், வினைபடுபொருட்களுக்கு மேற்பரப்பில் இடமிருக்காது.



ii) வினைவேக மாற்றியும் நஞ்சும் வேதி வினையில் ஈடுபடுவதால், வினைவேக மாற்றியின் வேதித் தன்மை மாறிவிடலாம்.



தளர் வினை வேகமாற்றி (Negative Catalyst)

வினையின் வேகத்தைக் குறைக்கும் பொருள் தளர் வினைவேக மாற்றி எனப்படும்; இச்செயல் தளர் வினை வேக மாற்றம் எனப்படும். தேவையற்ற வினைகளின் வேகத்தைக் குறைக்கவும், அவை நடைபெறாது தடுக்கவும் தளர்வினை வேக மாற்றிகள் பயன்படுத்தப்படும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

i) குளோரோபார்ம் காற்றினால் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து கார்பொனைல் குளோரைடு என்னும் நச்சுப் பொருளாக மாறிவிடுவதை 2% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ தடுக்கிறது.



ii) ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு சிதைவடைவதிலிருந்து பாதுகாக்கப்பட, அதனுடன் கிளிசரால் சேர்க்கப்படுகிறது.



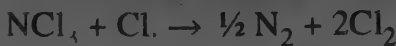
iii) பெட்ரோலுடன் வெடிப்புத் தடுக்கும் பொருளாக லெட் டெட்ரா எத்தில் சேர்க்கப்படுகிறது.

விளக்கம்

தளர் வினைவேக மாற்றிகள் வெவ்வேறு வினைகளில் வெவ்வேறு விதமாகச் செயல்படுகின்றன.

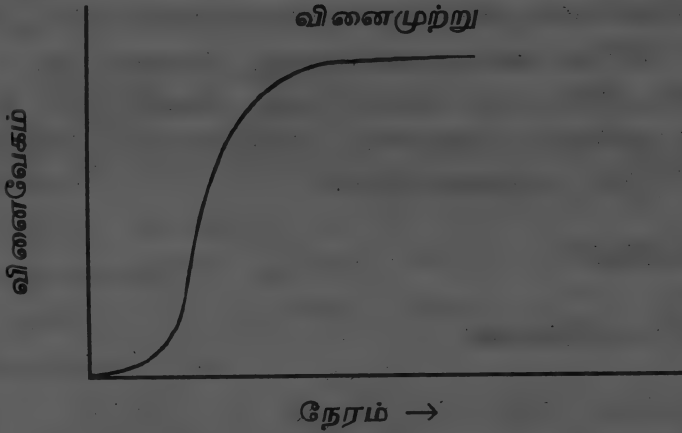
i) சில வினைகளில் வினைபடுபொருட்களுடன் கலந்திருக்கும் ஊக்கவினை மாற்றியை அழித்துஅல்லது அதன் செயல்திறனைக் குறைத்து, தாம் நேரடியாக வினையுடன் சம்பந்தப்படாமலே தளர் வினைவேக மாற்றிகள் தம் பணியைச் செய்யும். எடுத்துக்காட்டாக, கண்ணாடிக் கலத்தில் இருக்கக்கூடிய நுண்ணளவு காரப்பொருட்கள் ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடின் சிதைவை ஊக்குவிக்கும். ஓர் அமிலத்தை உடன் சேர்த்தால், அது காரப் பொருட்களை அழித்து H_2O_2 சிதைவதைத் தடுக்கும்.

ii) சங்கிலித் தொடர் வினைகளில், சங்கிலித் தொடரை முற்றுப் பெறச் செய்யும் பொருட்களும் தளர்வினை வேக மாற்றிகளாகும். தொடர் வினையைத் தொடரச் செய்யும் Cl^- அல்லது Cl . தனி உறுப்பைக் கவர்வதன் மூலம் NCl_3 வினை வேகத்தைத் தளரச் செய்யும்.



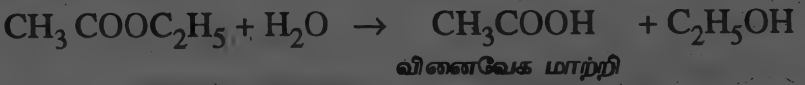
சுய வினை வேக மாற்றி (Auto Catalyst)

ஒரு வினையின் வினை பொருட்களுள் ஒன்று வினை வேக மாற்றியாகச் செயல்படும் நிகழ்ச்சி சுய வினைவேக மாற்றம் எனப்படும். வினையின் போக்கில் வினைபொருளின் தோற்றம் அதிகமாவதால் வினையின் வேகம் தொடர்ச்சியாய் அதிகரிக்கும். வினைவேகத்திற்கும் நேரத்திற்கும் இடையே வரைபடம் வளைகோடு. வினை முற்றுப் பெறும்போது அது உச்சத்தைக் காட்டும்.

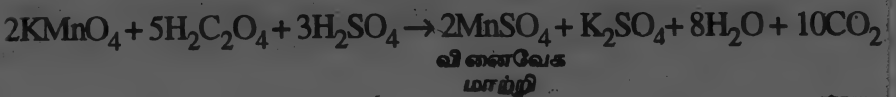


எடுத்துக்காட்டுகள்

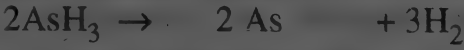
i) எஸ்டர் நீராற்பகுப்பு - எத்தில் அசிட்டேட்டை நீராற்பகுத்தால் அசிட்டிக் அமிலமும் எத்தில் ஆல்கஹாலும் கிடைக்கும். இவற்றுள் அசிட்டிக் அமிலம் சுய வினைவேகமாற்றியாகச் செயல்படும்.



ii) அமில-முன்னிலையில், பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் ஆக்சாலிக் அமிலத்தை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் வினையில், வினைபொருட்களுள் ஒன்றான மாங்கனீசு சல்பேட் வினை வேக மாற்றியாகச் செயல்படும்.



iii) ஆர்சனிக் ஹைட்ரைடு சிதைவடைந்து விளைவிக்கும் ஆர்சனிக் வினை வேக மாற்றியாகும்.



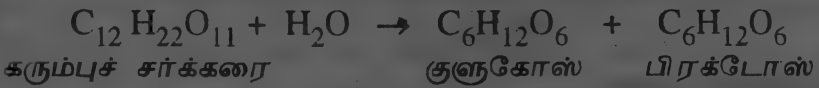
வினைவேகமாற்றி

அமில - கார வினை வேக மாற்றம் (Acid - Base Catalysis)

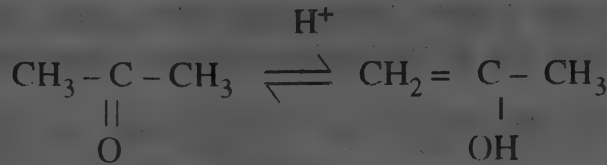
பல ஒருபடித்தான வினை வேக மாற்றங்கள் அமிலத்தினாலோ, காரத்தினாலோ, அல்லது இரண்டினாலுமே நிகழும். வீரிய அமிலங்களிலிருந்து வெளிப்படும் H^+ அயனிகளும், வீரிய காரங்களிலிருந்து வெளிப்படும் OH^- அயனிகளும் அமிலகார வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படும் என்று அர்ரீனியஸ் எடுத்துரைத்தார்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

i) சர்க்கரையை மாற்றுவது



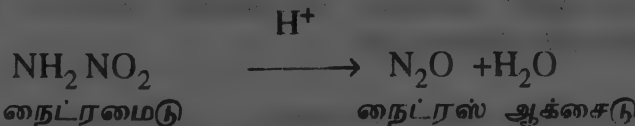
ii) அசிட்டோனின் கீட்டோ-ஈனால் டாட்டோ மெரிசம்



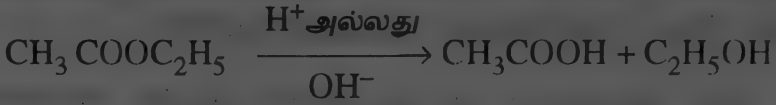
கீட்டோ வடிவம்

ஈனால் வடிவம்

iii) நைட்ரமைடு சிதைவடைதல்



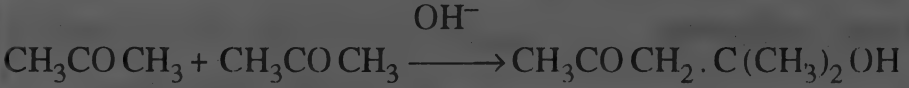
iv) எஸ்டர் நீராற் பகுப்பு



எத்தில் அசிட்டேட்

அசிடிக்கஅமிலம் எத்தனால்

v) அசிட்டோன் சேர்மம் டையசிட்டோனாதல்



இவற்றுள் சர்க்கரையை மாற்றும் வினைகள் போன்றவை அமிலங்களால், அதாவது H^+ அயனிகளால் மட்டுமே வினையுக்கப்படும்; அவ்வாறே, அசிட்டோன் டையசிட்டோனாதல் போன்ற வினைகள் OH^- அயனிகளால் மட்டுமே வினையுக்கப்படும். ஆனால் எஸ்டர் நீராற்பகுப்பு போன்ற வினைகள் H^+ அயனிகள் மற்றும் OH^- அயனிகளால் வினையுக்கப்படும்.

டேலர், லௌரி ஆகிய அறிவியலோர் செய்த ஆய்வுகளிலிருந்து, புரோட்டானை இழக்கும் நாட்டமுடைய எல்லாப் பொருட்களும் அமில வினையுக்கிகளாகச் செயல்படும் என்றறியப்பட்டது. பொதுவான அமிலவழி வினைவேக மாற்றம் என்று இச்செயல் கூறப்படும். H^+ அயனிகள், பிரிகையடையாத அமிலங்கள் (CH_3COOH) ஹைட்ரோனியம் அயனி (H_3O^+), மென்காரங்களின் நேர்மின் அயனிகள் ஆகியவை (NH_4^+) பொதுவான அமில வினைவேக மாற்றிகட்கு எடுத்துக்காட்டுகள்.

அவ்வண்ணமே, புரோட்டானை ஏற்கும் நாட்டமுடைய எல்லாப் பொருட்களும் கார வினையுக்கிகளாகச் செயல்படும் என்று அறியப்பட்டது. பொதுவான காரவழி வினை வேக மாற்றம் என்று இச்செயல் கூறப்படும். OH^- அயனிகள்,

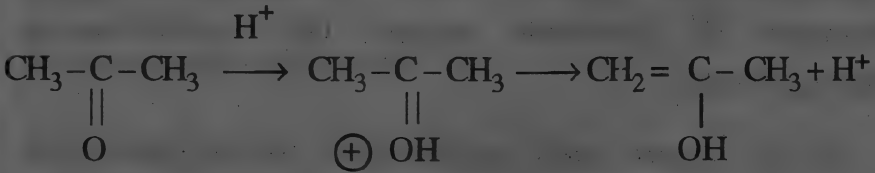
பிரிகையடையாத காரங்கள், வீரியமற்ற அமிலங்களின் எதிர்மின் அயனிகள், $(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ நீர் (H_2O) ஆகியவை பொதுவான கார வினை வேக மாற்றிகளுக்கு எடுத்துக்காட்டுகள்.

இந்த இருவகைப் பொருட்களால் ஏற்படும் வினைவேக மாற்றம் பொது அமில-காரவினை வேக மாற்றம் எனப்படும். குளுக்கோஸின் சுழற்சி மாற்றம் இதற்கோர் எடுத்துக்காட்டாகும்.

செயல் வழிமுறை

அமில வழி வினைவேக மாற்றம்

அமிலம் அல்லது வேறொரு புரோட்டான் வழங்கி தரும் H^+ அயனிகள், வினைபடுபொருளுடன் இணைந்து ஓர் இடைநிலைச் சேர்மத்தைத் தரும். இது வினை பொருளாக மாறும் போது புரோட்டானை வெளியேற்றும்.

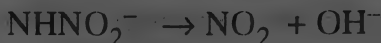


அசிட்டோன் இடைநிலைச்சேர்மம் ஈனால்வடிவம்

கார வழிவினை வேகமாற்றம்

OH^- அயனி அல்லது வேறொரு பிரான்ஸ்டெட் காரம் வினைபடுபொருளிலிருந்து H^+ அயனியைக் கவர்ந்து இடைநிலைச் சேர்மத்தைத் தரும். அது வினைபொருளாக மாறும்போது, OH^- அயனி மீண்டும் வெளிவிடப்படும்.

i) OH^- அயனிகளால் நைட்ரமைடு சிதைவடைதல்



ii) $\text{CH}_3 \text{COO}^-$ அயனிகளால் நைட்ரமைடு சிதைவடைதல்

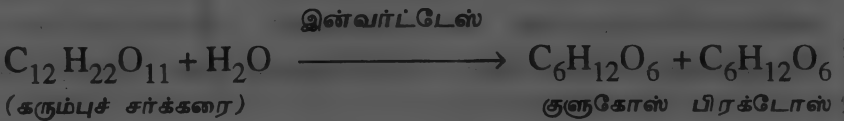


என்சைம் வழி வினைவேக மாற்றம்

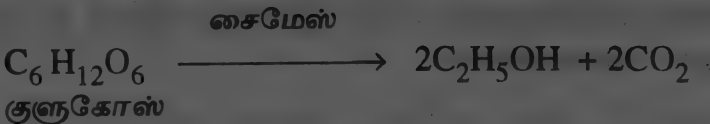
தாவரங்கள், விலங்குகள் ஆகிய உயிர் வாழ் பொருட்களிலிருந்து உண்டாகும் சிக்கலான கரிமச் சேர்மங்கள் என்சைகள் எனப்படும். இவை நீரில் பரவி கூழ்மக் கரைசலைத் தரும். குறிப்பிட்ட வினைகளைத் தேர்ந்து செயல்படும் வினைவேக மாற்றிகளாகும். உடலியலில் நிகழும் எண்ணற்ற கரிமவினைகளில் இவை வினை வேகமாற்றிகளாகச் செயல்படுகின்றன. ஒவ்வொரு குறிப்பிட்ட உயிரணுவிலும் அதனுள் நிகழும் வினையின் வேகத்தை மாற்றும் என்சைம் உருவாகிறது. பெரும்பாலான என்சைம்கள் அவற்றின் பிறப்பிடமான உயிரணுக்களிலிருந்து இனங்கண்டு பிரிக்கப்பட்டு பழக வடிவில் பெறப்பட்டுள்ளன.

எடுத்துக்காட்டுகள்

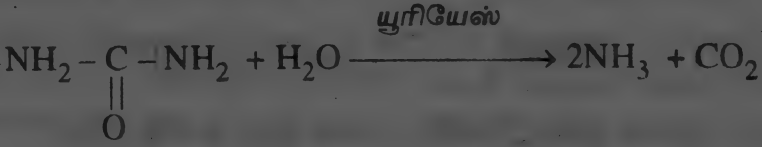
1. ஈஸ்ட்டில் உள்ள இன்வர்ட்டேஸ் என்னும் என்சைம் சர்க்கரை நீராற்பகுக்கப்படும் வினையை விரைவுபடுத்தும்.



2. குளுகோஸ் சேர்மம் எத்தில் ஆல்கஹாலாக மாறும் வினையை சைமேஸ் ஊக்குவிக்கிறது.



3 சோயா மொச்சையில் உள்ள யூரியேஸ் என்பது யூரியாவின் நீராற்பகுப்பு வினையை முடுக்குகிறது.



பலபடி வினை வேக மாற்றிகளுக்கும் என்சைம் வினை வேக மாற்றிகளுக்கும் இடையே உள்ள வேறுபாடுகள்

1. என்சைம்கள் உயிரிகளிடமிருந்து பெறப்பட்ட நைட்ரஜன் உள்ளடக்கிய சேர்மங்கள். இவற்றைச் செயற்கையாகத் தயாரிக்க முடியாது. பலபடித்தான வினைவேக மாற்றிகள் இயற்கையில் கிடைப்பனவாகவும் இருக்கலாம்; அல்லது செயற்கையில் தயாரிக்கப் பட்டனவாகவும் இருக்கலாம்.

2. என்சைம்கள் வினைவேக மாற்றும் செயலில் ஈடுபடும்போது முழுமையாகப் பயன்படுத்தப்பட்டு விடுகின்றன. ஆனால் பிற வினைவேக மாற்றிகளோ வினையினால் பாதிப்படையாது, வேதித்தன்மையில் மாற்றமின்றி விளங்குகின்றன.

3. என்சைம் உண்டாக்கும் உயிர்களுக்கு உணவாகப்பயன்பட, அமோனியம் உப்புகள் போன்ற கனிமப்பொருட்கள் உடனிருத்தல் இன்றியமையாதது. பொதுவாக வினைவேக மாற்றிகளுக்கு இது தேவை இல்லை.

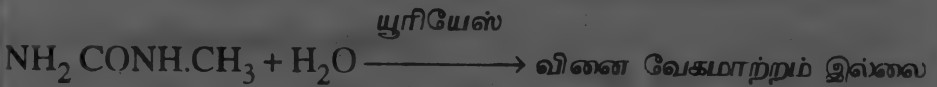
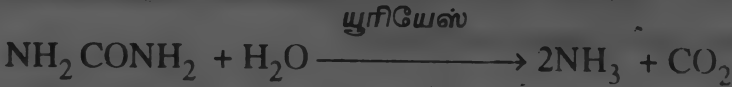
4. என்சைம்களின் செயலுக்கு உறுதுணையாகத் துணை என்சைம்கள் (Co-enzymes) தேவைப்படுகின்றன. இவை என்சைம்களின் தன்மையை ஒத்திருப்பவை. பொதுவாக வினைவேக மாற்றிகளுக்கு எப்போதும் உயர்த்திகள் உடனிருக்க வேண்டிய தேவையில்லை.

என்சைம் வழி வினைவேக மாற்றத்தின் தன்மைகள்

1. என்சைம்கள் மிகுந்த திறம் வாய்ந்த வினைவேக மாற்றிகள். கனிமப் பொருட்களால் ஊக்குவிக்கப்பட்ட வினைகளைவிட என்சைம்களால் ஊக்குவிக்கப்பட்ட வினைகள் மிக வேகமாக நிகழ்கின்றன. ஒரு மணித் துளியில், ஓர் என்ஸைம் மூலக்கூறு வினைபடுபொருளின் ஒரு மில்லியன் மூலக்கூறுகளை வினைபொருட்களாக மாற்றும்.

என்சைம்கள், வினைக்குரிய கிளர்வு ஆற்றலைக் குறைப்பதன் மூலம் வினையை ஊக்குவிக்கும். H_2O_2 சிதைவடையும் வினைக்குக் கிளர்வு ஆற்றல் 18 K.cal / mole ஆகும். கூழ்ம Pt வினை வேக மாற்றியாகச் செயல்படும்போது, வினையின் கிளர்வு ஆற்றல் 11.7 K.cal/mole ஆகக் குறைக்கப்படுகிறது. கட்டாலேஸ் (Catalase) என்னும் என்சைம் வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படும்போது வினையின் கிளர்வு ஆற்றல் 2 K.cal / mole மட்டுமே.

2. ஒவ்வோர் என்சைமும் வினை தேர்ந்து செயல்படும் தன்மையுடையது. சோயா, பீன்சிலிருந்து கிடைக்கும் யூரியேஸ் என்னும் என்சைம், யூரியாவின் நீராற்பகுப்பை அல்லாது வேறு எந்த அமையின் வினையையும் ஊக்குவிக்காது.



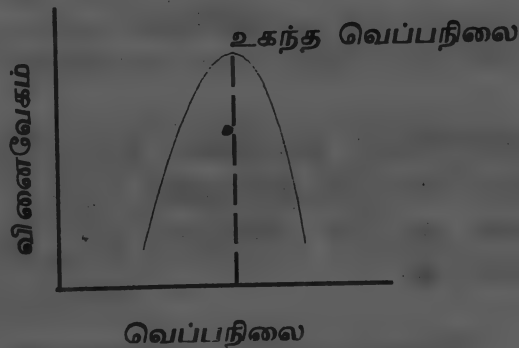
பெனிசிலியம் கிளாக்கம் (Penicillium Glaucum) என்ற என்சைம், டார்டாரிக் அமிலத்தின் சுழிமாய் கலவையிலுள்ள 1 வடிவத்தை மட்டும் சிதைவடையச் செய்யும்; 1 வடிவம் பாதிக்கப்படாது.

3. பெரும்பாலான என்சைம்கள் இருவழிகளிலும்

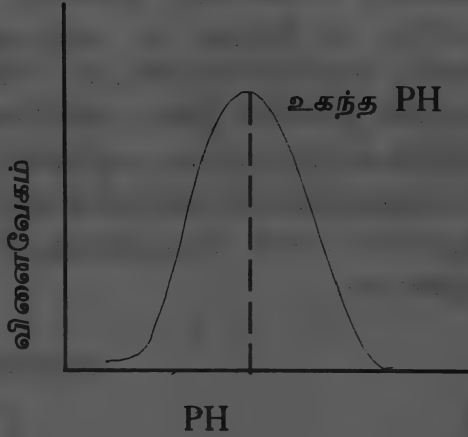
செயல்படக்கூடியன; அதாவது மீள் முறையில் இயங்கக் கூடியவை. ஒரு பொருளின் உருவாக்கத்திற்கு உதவும் அதே என்சைம் அப்பொருள் சிதைவடையும் வினையையும் ஊக்குவிக்க முடியும்.

4. உயிர்வேதி வினைகளை என்சைம்கள் குறைந்த வெப்பநிலையிலேயே வேகமாற்றம் செய்யும். 5 மி.லி. கன அளவுள்ள 1% ஸ்டார்ச் கரைசலை நீராற்பகுக்க வேண்டுமாயின், 5 துளிகள் அடர் H_2SO_4 சேர்த்து 15 மணித் துளிகள் கொதிக்க வைக்கவேண்டும். அதே அளவு ஸ்டார்ச்சை, நூறு மடங்கு நீர்க்கப்பட்ட உமிழ்நீரிலிருக்கும் அமைலேஸ் (Salivary amylase) என்ற என்சைம் $37^\circ C$ வெப்பநிலையில் 8 – 10 மணித்துளிகளில் நீராற்பகுத்து விடும்.

5. என்சைம் ஒரு புரதப் பொருளானதால், உயர் வெப்பநிலைகளில் அதன் இயல்பு அழியும். எனவே, என்சைமினால் வேகமாற்றம் செய்யப்படும் வினையின் வேகம் ஒரு குறிப்பிட்ட உகந்த வெப்பநிலையில் அதிகபட்சமாக இருக்கும். ஏறக்குறைய $45^\circ C$ வரை, என்சைம்களால் வினைகளின் வேகங்கள் விரைவாக அதிகரிக்கும். $45^\circ C$ வெப்பநிலையை விடக்கூடுதல் வெப்பநிலைகளில் என்சைம்களின் இயல்புழியும் தன்மை அதிகமாக இருக்கும். ஏறக்குறைய $55^\circ C$ வெப்பநிலையில் என்சைம், தன் வினைவேக மாற்றும் தன்மையை முற்றிலும் இழந்து விடுகிறது. இவ்விரு வெப்பநிலைகளுக்கும் இடைப்பட்டதொரு உகந்த வெப்பநிலையில், வினைவேக மாற்றும் தன்மை உச்ச நிலையிலிருக்கும்.



6. அமைப்பின் PH மதிப்பிற்கேற்ப என்சைமின் வினை வேக மாற்றும் திறன் மாற்றத்திற்குள்ளாகும். அதன் வினைவேக மாற்றும் திறன் அதிக பட்சமாயிருக்கும் PH உகந்த PH எனப்படும். இந்நிலையில் வினையின் வேகமும் அதிகபட்சமாக இருக்கும். பெரும்பாலான என்சைம்களுக்கு நடுநிலை PH உகந்ததாகும். உணவுச் செரிமானத்திற்கு உதவும் சில என்சைம்கள் கார ஊடகத்தில் அல்லது அமில ஊடகத்தில் கூடச் செயல்படும். எடுத்துக்காட்டாக வயிற்றில் இருக்கும் பெப்சின் எனப்படும் என்சைமின் வினைவேகமாற்றும் திறன் அதிகபட்சமாயிருக்கும் PH மதிப்பு 2.0 ஆகும். கணையத்திலிருக்கும் டிரிப்சின் என்னும் என்சைமின் திறன் அதிகபட்சமாயிருக்கும் PH மதிப்பு 8.0 ஆகும்.



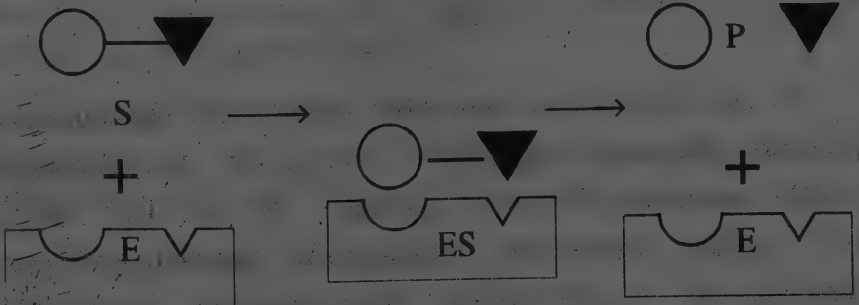
7. பல என்சைம்கள் தாமாகச் செயல்படும் திறனற்றவை. அவற்றின் திறனைத் தூண்டும் பொருட்கள் உடனிருந்தால் மட்டுமே அவற்றால் செயல்பட முடியும். K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} ஆகிய அயனிகள் இத்தகைய தூண்டிகளாகும். என்சைமுடன் உடனிருக்கும் கோ-என்சைம் எனப்படும் புரதமல்லாத பொருளும் என்சைமின் செயல்திறனை அதிகரிக்கச் செய்யும்.

8. வேறு சில பொருட்கள் உடனிருப்பதால் என்சைம்களின் செயல்திறன் குறைக்கப்படும் அல்லது அழிக்கப்படும். மெர்குரி ஆர்சனிக் ஆகியவற்றின் அயனிகள் பல என்சைம்களின் திறனை அழிக்கும். என்சைம்களின் மேற்பரப்பிலுள்ள வினைபடு தொகுதிகளுடன் வினைபுரிவதால் அப்பொருட்கள் என்சைமின் ஆற்றலை அழிக்கும். பல மருந்துகள் இவ்வாறு என்சைம்களை நஞ்சுட்டும் வழிமுறையில் உடலில் செயல் புரிகின்றன. நிமோனியா, வயிற்றுப்போக்கு போன்ற நோய்களை உருவாக்கும் நுண்ணுயிர்களின் செயல்களை சல்ஃபா மருந்துகள் பென்சிலின் போன்ற நுண்ணுயிரெதிரிகள் அழிக்கின்றன.

வினைவழிமுறையும் வினைவேகவியலும்

நீண்ட சங்கிலி அமைப்பை உடைய புரதங்களான என்ஸைம் மூலக்கூறுகள் ஒன்றின் மீதொன்று சுருண்டு, மேற்பரப்பில் பள்ளங்களை உடைய கட்டுறுதியான கூழ்மத்துகள்களாகும். இக்குழிகள் குறிப்பிட்ட வடிவம் கொண்டவை. NH_2 , COOH , SH , OH ஆகிய தொகுதிகள் நிரம்பிய இவை செயல்மையங்களாகும். இவற்றின் வடிவத்திற்கிசைந்த வடிவடைய வினைபடுபொருட்கள், பூட்டில் சாவி பொருந்துவதுபோல், குழிகளில் பொருந்துகின்றன. செயல்மையக் குழிகளில் உள்ள தொகுதிகளுடன் இடைநிலைச் சேர்மத்தைத் தருகின்றன.

வினைபொருட்கள்



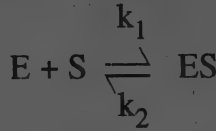
E - என்சைம்; S - வினைபடுபொருள்; ES - இடைநிலைச் சேர்மம்; P - விளைபொருள்

இவை உடனடியாகச் சிதைந்து விளைபொருளைத் தருகின்றன. விளைபொருட்கள் குழிகளை விட்டு நீங்கிச் செல்கின்றன.

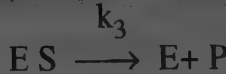


L. மிக்கேலிஸ், M. மென்ட்டென் (L. Michaelis and M. Menten) ஆகிய இரு உயிர் வேதியியல் வல்லுநர்கள் 1913ம் ஆண்டில் மேற்கண்ட வினைவழிமுறையை முன்வைத்ததுடன், என்சைம் வழி வினைவேக மாற்றம் நிகழும் வினைகளுக்கான வேகவியலையும் ஆராய்ந்தனர். மேற்கூறப்பட்ட வினை வழிமுறையை இரு கட்டங்களில் நிகழ்வதாகப் பிரித்து எழுதினால்,

- i) என்சைம், வினைபடுபொருளுடன் இணைந்து இடைநிலைச் சேர்மத்தைத் தரும் வினை முதற் கட்டமாகும். இடைநிலைச் சேர்மம் என்சைம், வினைபடுபொருள் ஆகியவை சமநிலையில் உள்ளன.



- ii) இடைநிலைச் சேர்மம் சிதைவடைந்து விளைபொருளைத் தருவதுடன், என்சைமையும் விடுவிக்கிறது.



இடைநிலைச் சேர்மம் உண்டாகும் வேகம்

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E] [S] - k_2 [ES] - k_3 [ES]$$

இடைநிலைச் சேர்மம் உண்டாகும் வேகமும், அழிகின்ற வேகமும் சமமாக இருப்பதாக, ஓர் உறுதிநிலைச் சமநிலையைப் (Steady state equilibrium) புனைவு செய்தல்.

$$k_1 [E] [S] - k_2 [ES] - k_3 [ES] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_1 [E] [S]}{k_2 + k_3}$$

$$[ES] = \frac{1}{k_m} [E] [S] \quad \dots\dots (1)$$

k_m என்பது மிக்கேலிஸ் (Michaelis Constant) மாறிலி எனப்படும்.

$$\text{அதன் மதிப்பு } k_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

என்சைமின் ஆரம்பநிலைச் செறிவை $[E_0]$ என்று குறித்தால்,

$$[E_0] = [E] + [ES]$$

$$\text{அல்லது } [ES] = [E_0] - [E]$$

இம்மதிப்பைச் சமன்பாடு (1) ல் பதிலீடு செய்தால்,

$$[E_0] - [E] = \frac{1}{k_m} [E] [S]$$

$$[E_0] = [E] \left\{ 1 + \frac{[S]}{k_m} \right\}$$

$$\text{அல்லது } [E] = \frac{[E_0]}{\left[1 + \frac{[S]}{k_m}\right]} \quad \dots\dots (2)$$

வினைவேகம் என்பது வினைபொருள் P உண்டாகும் வேகம் அல்லது இடைநிலைச் சேர்மம் சிதைவடைந்து, ES வினைபொருளைத் தரும் வேகத்திற்குச் சமமாகும். இதன்படி, வினை வேகச் சமன்பாடு

$$R = - \frac{d[ES]}{dt} = k_3 [ES] \quad \dots\dots (3)$$

சமன்பாடு (1) ன் அடிப்படையில் [ES] மதிப்பைப் பதிலீடு செய்தால்,

$$R = k_3 [ES] = \frac{k_3 [E] [S]}{k_m}$$

சமன்பாடு (2) ன் அடிப்படையில் [E] மதிப்பைப் பதிலீடு செய்தால்

$$R = \frac{k_3 [S]}{k_m} \times \frac{[E_0]}{\left[1 + \frac{[S]}{k_m}\right]}$$

$$R = \frac{k_3 [S] [E_0]}{k_m + [S]}$$

இதுவே வினையின் ஓட்டு மொத்த வினைவேகச் சமன்பாடாகும். இது மிக்கேலிஸ் - மென்டென் விதி என்றும் அழைக்கப்படும். வினைபொருளின் செறிவு மிக அதிகமாக இருந்தால், என்சைம் முழுமையாக வினையில் ஈடுபட்டு, வினையை அதிகபட்ச வேகத்தில் அல்லது உச்ச வேகத்தில் நடைபெறச் செய்யும். அவ்வமயம் தனி நிலையில் என்சைம் இருக்கஇயலாது. எனவே, என்சைமின் மொத்தச் செறிவு $[E_0] = [ES]$ சமன்பாடு (3) கீழ்க்கண்டவாறு எழுதப்படலாம்.

$$R_{\max} = V_{\max} = K_3 [E_0]$$

V_{\max} என்பது உச்ச வேகத்தைக் குறிக்கும்.

மிக்கேலிஸ் மென்டென் சமன்பாடு, இப்போது

$$R = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad \text{என்று எழுதப்படும்}$$

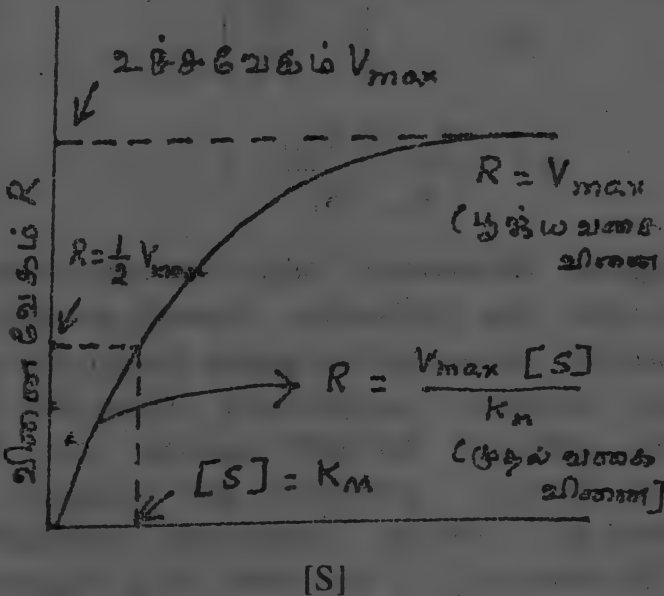
இரு சாத்தியக் கூறுகள் எழலாம்.

அ) $K_m \gg [S]$ என்றிருப்பின், பின்னத்தின் தொகுதியில், $[S]$ புறக்கணிக்கப்படலாம். அவ்வாறாயின்,

$$R = \frac{V_{\max} [S]}{K_m} = K' [S]$$

இது முதல் வகை வினையைக் குறிக்கும்.

ஆ) $[S] \gg K_m$ என்றிருப்பின், பின்னத்தின் தொகுதியில் K_m புறக்கணிக்கத்தக்கது. அவ்வாறாயின், $R = V_{\max}$ மாறிலி இது பூஜ்ய வகை வினையைக் குறிக்கும்

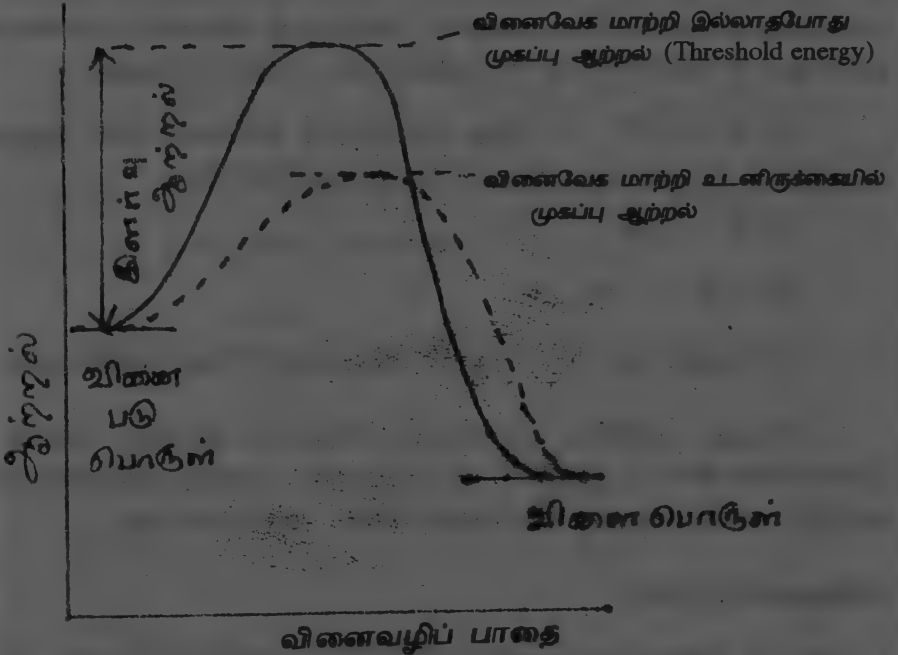


மேலும், $K_m = [S]$ எனில், $R = \frac{1}{2} V_{\max}$

எனவே மிக்கேலிஸ் மாறிலி என்பது, வினை வேகமானது, உச்ச வேகத்தின் பாதி மதிப்பை அடைந்திருக்கக்கூடிய நிலையில் வினைபடு பொருளின் செறிவுக்குச் சமமாகும்.

ஒரு படித்தான வினைவேக மாற்றத்தின் கோட்பாடு

வினைபடுபொருட்கள் வினையில் ஈடுபட்டு வினைபொருளாக மாறுவதற்குத் தேவையான குறைந்தபட்ச ஆற்றல் கிளர்வு ஆற்றல் (activation energy) எனப்படும். இதன் மதிப்பு, வினைபடு பொருளுக்கும் வினைபொருளுக்கும் இடையே உள்ள ஆற்றல் தடையின் (energy barrier) உச்ச ஆற்றல் நிலைக்கும், வினைபடு பொருளின் தரைமட்ட ஆற்றல் நிலைக்கும் இடையே உள்ள வேறுபாட்டிற்குச் சமமாகும்.



வினைவேக மாற்றி உடனிருக்கையில், குறைவான கிளர்வு ஆற்றல் மட்டுமே போதுமானதாக இருக்கக்கூடிய ஒரு மாற்றுவழியை

வினைக்கு அளிக்கும். மோதல் கொள்கை இதற்கு விளக்கம் அளிக்கிறது. மோதல் கொள்கையின்படி, வினைபடுபொருட்களின் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நடைபெறும் மோதல்களே வினைக்குக் காரணமாகும். சாதாரண வெப்பநிலைகளில் மூலக்கூறுகளுக்குப் போதுமான ஆற்றல் இல்லாததால், மோதல்கள் பயனற்றுப் போகும். வெப்பநிலையை உயர்த்தினால், மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றல் அதிகரிக்கும். கிளர்வு ஆற்றலைப் பெற்ற மூலக்கூறுகள், மோதலின்போது இடைநிலைச் சேர்மத்தை உண்டாக்கும். வினைவேக மாற்றி உடனிருக்கும்போது, தேர்ந்தெடுக்கப்படும் மாற்றுவழியில், அதே வெப்பநிலையில் அதிக பயனுள்ள மோதல்கள் நிகழ்ந்து, வினை முடுக்கப்படுகிறது.

மாற்று வழியில், வினைபடுபொருளின் மூலக்கூறுகளுக்கும் வினைவேக மாற்றியின் மூலக்கூறுகளுக்குமிடையே நடைபெறும் மோதல்களால், அவற்றினிடையே மிகுந்த வினைத்திறன் கொண்ட இடைநிலைச் சேர்மம் உருவாகும். இந்த இடைநிலைச் சேர்மம் மற்றொரு வினைபடுபொருளுடன் இணைந்து வினைபொருளைத் தருவதுடன் வினைவேக மாற்றியையும் வெளிப்படுத்தும்.

$A + B \rightarrow AB \dots (1)$ இது ஒரு நேரடி வினையாகும். இந்த வினைக்கு C என்பது வினைவேக மாற்றியெனில்,



என்னும் இரு கட்டங்களில் நிகழ்வது மாற்று வழியாகும்.

மாற்று வழியில் வினையின் கிளர்வு ஆற்றல், நேரடி வினையின் கிளர்வு ஆற்றலை விடக்குறைவு. எனவே வினைவேக மாற்றி உடனிருக்கையில் வினைவேகம் அதிகரிக்கிறது.

எடுத்துக்காட்டுகள்

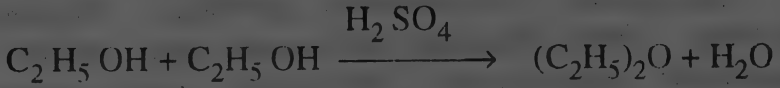
1) நைட்ரிக் ஆக்சைடின் முன்னிலையில் SO_2 ஆக்சிஜனேற்றமடைதல்



வினை வழி முறை



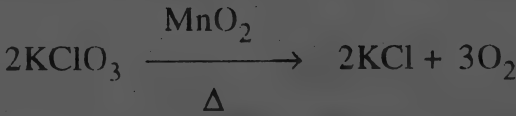
2) எத்தில் ஆல்கஹாலிலிருந்து டை எத்தில் ஈத்தர் தயாரிக்கப்படும்போது, வினை வேக மாற்றியாகச் சல்பியூரிக் அமிலம் பயன்படுகிறது.



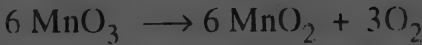
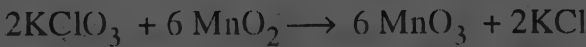
வினை வழிமுறை



3) பொட்டாசியம் குளோரேட்டின் வெப்பச் சிதைவு MnO_2 உடனிருக்க விரைவாக நிகழ்கிறது.



வினை வழி முறை

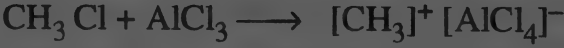


4) ஃப்ரீடல் - கிராஃப்ட் வினையில், நீரற்ற AlCl_3 முன்னிலையில்,

மெத்தில் குளோரைடால் பென்சின் ஆல்கைலேற்றம் அடைகிறது.



வினை வழி முறை



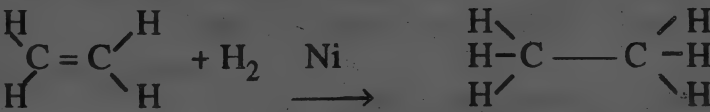
இடைநிலைச் சேர்மங்களைத் தனித்துப் பிரித்தெடுக்க முடியாது. அவை நிலையற்ற தன்மையுடையவை. வினை வழி முறைகளில் இடைநிலைச் சேர்மங்கள் உண்டாவதற்கான சாத்தியங்கள் உணரப் படுகின்றனவேயன்றி நிறுவப்படவில்லை.

பலபடித்தான வினை வேக மாற்றிகளுக்கான பரப்பூன்றுகை கொள்கை

பலபடித்தான வினைகளில், திண்மங்கள் வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படுவதை இக்கொள்கை விளக்குகிறது. வினையில் ஈடுபடும் மூலக்கூறுகள், வினைவேகமாற்றியின் புறப்பரப்பில் கவரப்படுகின்றன என்பது இதன் அடிப்படைக் கருத்தாகும். புறப்பரப்பிலேயே இடைநிலைச் சேர்மம் உருவாகிறது.

எடுத்துக்காட்டு

நுண்துகளாக்கப்பட்ட நிக்கல் முன்னிலையில், எத்திலீன் வாயுவை ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தல்

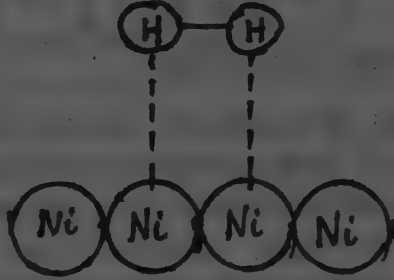


எத்திலீன்

ஈத்தேன்

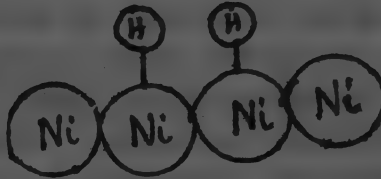
வினை வழி முறை

அ) நிக்கலின் புறப்பரப்பில் மோதும் ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுகள் வாண்டர் வால்ஸ் விசைகளால் புறப்பரப்பில் ஊன்றுகின்றன. வாயுநிலையில் மூலக்கூறுகளிடையே அதிக இடைவெளி இருக்கும். ஆனால் புறப்பரப்பில் ஊன்றிய மூலக்கூறுகள் அருகருகே செறிந்திருக்கும். எனவே வினைவேகம் அதிகரிக்கும்.



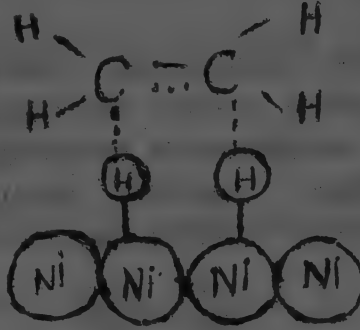
ஆ) H - H பிணைப்பு வலிமை குன்றி உடைதல்

Ni - Ni பிணைப்பு நீளத்தைவிட, H - H பிணைப்பு நீளம் குறைவு (0.74 Å) எனவே, புறப்பரப்பில் ஊன்றிய H_2 மூலக்கூறுகளில், பிணைப்பு H - H நீட்டிக்கப்பட்டு வலிமை குன்றும். இறுதியில் பிணைப்பு முறிந்து ஹைட்ரஜன் அணுக்களாகும். நிக்கலின் பரப்பில் ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் ஊன்றுகையானது வேதிப்பரப்பு ஊன்றுகையாகும்.



இ) இடைநிலைச் சேர்மம் உண்டாதல்

வேதிப் பிணைப்புகளால் நிக்கலின் பரப்பில் ஊன்றப்பட்ட ஹைட்ரஜன் அணுக்கள், எத்திலீனுடன் அரைகுறைப் பிணைப்பை ஏற்படுத்தி, ஓர் இடைநிலைச் சேர்மத்தை உண்டாக்குகின்றன. இதன் ஆயுள் மிகவும் குறைவு.



ஈ) விளைபொருள் உண்டாதல்

நிலையற்ற இடைநிலைச் சேர்மம் சிதைவடைகிறது. Ni பரப்பிலிருந்து H-வேதிப்பிணைப்பை விடுவித்துக் கொள்கிறது. அதே சமயம் எத்திலீனிலுள்ள கார்பனுடன் புதிய பிணைப்பை ஏற்படுத்திக் கொள்கிறது. விளைபொருள் நிக்கலின் பரப்பிலிருந்து நீங்கிச் சென்றவுடன், பரப்பு மீண்டும் ஊன்றுகைக்குத் தயாராகிறது.

செயல் மையங்கள்

வினைவேக மாற்றியின் பரப்பின் மீது நிறைவடையாத வேதி இணைதிறன்கள் உள்ளன. இவற்றின் மூலம் வினைபடுபொருள் புறப்பரப்புடன் பிணைக்கப்படுகிறது; வினையும் முடுக்கப்படுகிறது. இந்த நிறைவடையாத இணைதிறன்கள், புறப்பரப்பில் சீராகப் பரவி இருப்பதில்லை, பரப்பிலுள்ள மேடுகள், பள்ளங்கள், ஓர விளிம்புகள், கீறல்கள், பிளவுகள் ஆகிய இடங்களில் இவை செறிந்துள்ளன. இந்த மையங்களில் பரப்பூன்றுகை நிகழ்வது அதிகபட்சமாயிருப்பதால், இவை செயல்மையங்கள் எனப்படும். வினைபடுபொருளின் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நெருக்கத்தை ஏற்படுத்துவதுடன், மூலக்கூறுகளின் செயல்திறனையும் அதிகரிக்கச் செய்வதன் மூலம் செயல் மையங்கள் வினைக்கு உதவுகின்றன.

பரப்பூன்றுகைக் கொள்கையின் சிறப்புகள்

1. நுண்துகளாக்கப்பட்ட வினைவேக மாற்றியில், புறப்பரப்பளவும் நிறைவடையாத இணைதிறன்களும்

அதிகரிக்கின்றன. இதன் மூலம் அவற்றின் செயல்திறன் அதிகரிக்கிறது என்பதை இக்கொள்கை விளக்குகிறது.

2) வேதிப்பிணைப்பின் மூலம் அல்லது பரப்புக் கவர்ச்சியின் மூலம் நஞ்சுகள் செயல் மையங்களைத் தம் வயப்படுத்திக் கொள்வதால், வினைவேக மாற்றியின் திறனைக் குன்றச் செய்கின்றன அல்லது அழிக்கின்றன என்பதை இக்கொள்கை விளக்குகிறது.

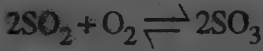
3) வினைவேக மாற்றியின் படிக்கக் கூட்டை மாற்றியமைத்து, நிறைவடையாத இணைதிறன்களை அதிகரித்து, செயல் மையங்களையும் அதிகரிக்கச் செய்வதன் மூலம், உயர்த்திகள் வினைவேக மாற்றியின் செயலை மேம்படுத்துகின்றன என்பதை இக்கொள்கை விளக்குகிறது.

தொழிலியலில் வினை வேக மாற்றிகளின் பயன்பாடுகள்

வினை	வினைவேக மாற்றி	தூண்டி	உகந்த வெப்பநிலை
1. போஷ் முறை (Bosch Process) நீர்வாயு, நீராவி ஆகியவற்றிலிருந்து H_2 தயாரித்தல். $CO + H_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ நீர்வாயு	Fe_2O_3	Cr_2O_3	$400^{\circ}C - 450^{\circ}C$
2. ஹேபர் முறை அமோனியா தயாரிப்பு $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	Fe	$Al_2O_3 + K_2O$ அல்லது Mo	$450^{\circ}C$
3. தாவர எண்ணெயின் ஹைட்ரஜன் ஏற்றம் $\begin{array}{c} H & H \\ & \\ -C=C- & + H_2 \rightarrow -CH_2-CH_2- \end{array}$ எண்ணெய் கொழுப்பு	Ni	-	$150^{\circ}C - 300^{\circ}C$

4. சல்ப்யூரிக் அமிலத் தயாரிப்பு

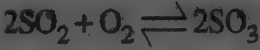
2) தொடுநிலை முறை



V_2O_5

450°C

b) சேம்பர் முறை

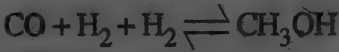


NO

-

-

5. மெத்திலுல்கஹால்தயாரிப்பு



ZnO

Cr_2O_3

$400^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$

நீர்வாயு

6. ஆஸ்வால்டு முறை: நைட்ரிக் அமிலத் தயாரிப்பு

Pt

-

800°C

சுருள்

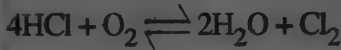


7. மக்கன் முறை: குளோரின் தயாரிப்பு

Cu_2Cl_2

-

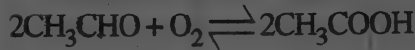
500°C



8. அசிட்டாஸ்டிஹைடு சேர்மம்

அசிட்டிக் அமிலமாக

ஆக்சிஜனேற்றம் அடைதல்

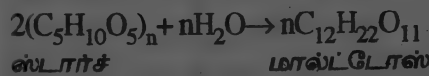


V_2O_5

-

-

9. ஸ்டார்ச்சிலிருந்து எத்தில் ஆல்கஹால் தயாரிப்பு



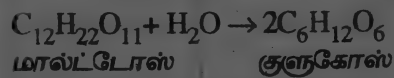
ஸ்டார்ச்

மால்ட்டோஸ்

பயாஸ்டேஸ்

-

$50^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$



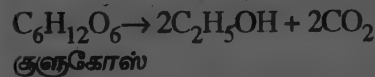
மால்ட்டோஸ்

குளுகோஸ்

மால்ட்டேஸ்

-

$25^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C}$



குளுகோஸ்

சைமேஸ்

-

$25^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C}$

10. கரும்புச் சர்க்கரையிலிருந்து C_2H_5OH தயாரிப்பு $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ சுக்ரோஸ் குளுகோஸ்பிரக்டோஸ் $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_2H_5OH + 2CO_2$	இன்வர்ட்டேஸ் சைமேஸ்	-	$25^{\circ}C - 30^{\circ}C$ $25^{\circ}C - 30^{\circ}C$
11. அசிட்டிக் அமிலத் தயாரிப்பு $2C_2H_5OH + O_2 \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2O$	மைக்கோ டெர்மா அசிட்டை	-	$30^{\circ}C - 35^{\circ}C$
12. ஸ்டைரீன் தயாரித்தல் $C_6H_5 - C_2H_5 \rightarrow C_6H_5CH=CH + H_2$	உலோக ஆக்சைடுக் கலவை	-	$600^{\circ}C$
13. எத்திலீனிலிருந்து C_2H_5OH தயாரித்தல் $CH_2=CH_2 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$	திண்மத் தாங்கியின் மீது பரப்பப் பட்ட பாஸ் பாரிக் அமிலம்		$300^{\circ}C$ 70 வ.ம அழுத்தம்

வினாக்கள்

1. ஒரு படித்தான வினைவேக மாற்றம், பலபடித்தான வினைவேக மாற்றம் என்றால் என்ன? எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்கவும்.

2. வினைவேக மாற்றி என்றால் என்ன? அவற்றின் தன்மைகளைக் கூறுக.

3. உயர்த்திகள், நஞ்சுகள் வினைவேக மாற்றத்தில் இவற்றின் பங்கு என்ன?

4. எடுத்துக்காட்டுகளுடன் கீழ்க்கண்ட வினைவேக மாற்றிகளின் வகைகளை விளக்குக

i) ஊக்க வினை வேகமாற்றி

ii) தளர் வினை வேகமாற்றி

iii) சுய வினை வேகமாற்றி

5. சிறுகுறிப்பு வரைக :

அமில கார வழிவினை வேக மாற்றம்

6. என்சைம்கள் என்றால் என்ன? என்சைம் வழி வினை வேக மாற்றத்தின் தன்மைகள் யாவை?

7. என்சைம் : வழி வினைவேக மாற்றத்தின் வினை வழிமுறை யாது?

8. மிக்கேலிஸ், மென்டென் ஆகியோரால் வருவிக்கப்பட்ட வினை வேகச் சமன்பாட்டை வருவித்து விளக்குக

9. இடைநிலைச் சேர்மக் கொள்கை எவ்வாறு ஒரு படித்தான வினை வேக மாற்றங்களை விளக்குகிறது?

10. திண்மங்கள் பலபடித்தான வினைவேகமாற்றிகளாகச் செயல்படுவதை விளக்கும் பரப்பூன்றுகை கொள்கையை விளக்குக?

11. வினைவேக மாற்றிகள் தொழில் துறையில் எங்ஙனம் பயன் படுத்தப்படுகின்றன?.

4. ஒளிவேதியியல் Photo Chemistry

வேதி வினைகளுக்குத் தேவையான கிளர்வுகொள் ஆற்றல் வெப்ப ஆற்றலிலிருந்து பெறப்படுகிறது. இவ்வினைகள் இருளில் நிகழும் வினைகள் (Dark reactions) அல்லது வெப்ப வினைகள் (Thermal reactions) என்று அழைக்கப்படுகின்றன. மாறாக வினைக்கு தேவையான கிளர்வு கொள் ஆற்றலை கண்ணுக்குப் புலனாகும் அல்லது புற ஊதாக் கதிர்களின் ஃபோட்டான்களை உறிஞ்சுவதாலும் பெறலாம். இவ்வாறு 2000 – 8000 Å அலைநீள வரம்புக்குட்பட்ட கண்ணுக்குப் புலனாகும் மற்றும் புற ஊதாப் பகுதியில் ஒளியை உறிஞ்சி, வேதிவினைக்குட்படுவது ஒளிவேதிவினைகள் எனப்படும்.

“நேரடியாகவோ மறைமுகமாகவோ ஒளியை உறிஞ்சுவதால் நிகழும் வேதிவினைகளைப் பற்றிய இயல் ஒளிவேதியியல் எனப்படும்.”

வெப்ப வேதி வினைகளுக்கும் ஒளி வேதிவினைகளுக்கும் இடையே உள்ள வேறுபாடுகள்

வெப்ப வேதி வினைகள்	ஒளிவேதி வினைகள்
1. ஒளிக்கதிர்கள் இல்லாதிருக்கும் போது நிகழும் சாதாரண வினைகள் ஆகும். இவ்வினைகளின் வேகங்களை வெப்ப நிலை, அடர்த்தி, அழுத்தம், வினைவேகமாற்றி போன்றவை பாதிக்கின்றன.	இவ்வினைகள் ஒளிக்கதிர்களை உறிஞ்சி நிகழ்கின்றன. அடர்வு, அழுத்தம் போன்றவை இவ்வினைகளைப் பாதிப்பது இல்லை.
2. பொதுவாகத் தன்னிச்சையாக புறத்தூண்டுதலின்றி, நிகழும் எல்லா வேதிவினைகளும்	சில ஒளி வேதிவினைகள் நிகழும் போது, இயல்பு ஆற்றல் அதிகரிக்கின்றனது.

இயல்பு ஆற்றல் (free energy)
குறைவுடன் நிகழ்கின்றன.

3. மூலக்கூறுகளுக்கிடையே
ஏற்படும் மோதல்களால்
கிளர்வுகொள் ஆற்றல்
பெறப்படுகிறது.

4. சில வேதிவினைகள்
அறை வெப்பநிலையில்
நிகழ்வதில்லை. உயர்
வெப்பநிலை தேவைப்
படுகிறது.

5. வெப்பநிலை மாற்றத்திற்
கேற்ப வினைவேகம் மாறும்.

6. வெப்பநிலைக் குணகத்தின்
மதிப்பு அதிகம்.

காரணம்: உறிஞ்சப்பட்ட
சில ஒளிக்கதிர்கள் ஆற்றலாக
மாற்றப்பட்டு இயல்பு ஆற்றலை
அதிகரிக்கின்றது.

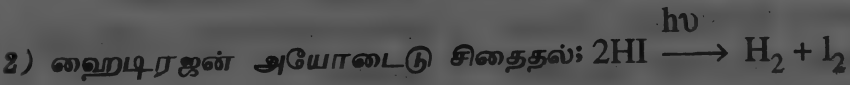
மாற்றத்திற்குத் தேவையான
கிளர்வுகொள் ஆற்றலை
ஒளிக்கதிர்கள் கொடுக்கின்றன.

வினைக்குத் தேவையான
ஆற்றல் ஒளிக்கதிர்களால்
வழங்கப்படுவதால், மாற்றம்
அறைவெப்பநிலையிலேயே
நிகழ்கிறது.

ஒளியின் செறிவிற்கேற்ப
வினைவேகம் மாறும்.

வெப்பநிலைக் குணகத்தின்
மதிப்பு குறைவு.

ஒளிவேதி வினைகளுக்கு எடுத்துக்காட்டு



லாம்பர்ட் விதி (Lambert's Law)

இவ்விதி ஒளி ஆற்றலை உறிஞ்சுகின்ற தூய பொருளின் தடிமனுக்கும் (thickness) உறிஞ்சப்பட்ட ஒளி ஆற்றலின் செறிவிற்குமிடையே உள்ள தொடர்பைக் கூறுகின்றது. இவ்விதிப்படி,

“ஒற்றைநிறக் கதிர்வீச்சின் ஒரு கற்றை ஒரு படித்தான உறிஞ்சும் ஊடகத்தின் வழியே செலுத்தப்படும்போது உறிஞ்சும் ஊடகத்தின் தடிமனுக்கேற்ப கதிர்வீச்சின் செறிவு குறைவு வீதம், படுகதிர்வீச்சின் செறிவிற்கு நேர்விகிதத்திலிருக்கும்”.

கணித முறைப்படி இவ்விதியை,

$$\frac{-dI}{dx} = KI \quad \dots\dots (1) \text{ எனக் குறிப்பிடலாம்.}$$

இங்கு I - ஊடகத்தின் 'x'- தடிமன் வழியே சென்ற பின் கதிர் வீச்சின் செறிவு (செலுத்தப்பட்ட பின் கதிர்வீச்சின் செறிவு)

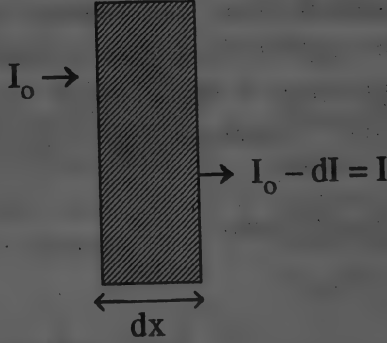
dI - ஊடகத்தின் மிகக் குறைந்த தூரம் (dx) வழியே செல்லும்போது ஏற்படும் செறிவுக் குறைவு.

K - உறிஞ்சுதல் குணகம் (absorption co-efficient) இதன் மதிப்பு உறிஞ்சு ஊடகத்தின் தன்மையைப் பொருத்தது.

I_0 என்பது ஊடகத்தின் வழியே செல்வதற்கு முன் கதிர்வீச்சின் செறிவு (படுகதிரின் செறிவு) I என்பது x தடிமனுள்ள ஊடகத்தின் வழியே சென்றபின் கதிர்வீச்சின் செறிவு (செலுத்தப்பட்ட பின் கதிர் வீச்சு) எனவும் கொள்வோம். I ன் மதிப்பை அறியச் சமன்பாடு 1 ஐத் தொகைப்படுத்த வேண்டும்.

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -K \int_0^x dx$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -Kx$$



உன் அடுக்கிற்கு மாற்றும்போது

$$I = I_0 e^{-Kx} \quad \dots \dots (2)$$

உறிஞ்சப்படுகின்ற ஒளியின் செறிவு I_{abs} ,

$$I_{abs} = I_0 - I$$

$$= I_0 - I_0 e^{-Kx}$$

$$I_{abs} = I_0 (1 - e^{-Kx}) \quad \dots \dots (3)$$

சமன்பாடு (2) ஐப் பத்தின் அடுக்கிற்கு மாற்றும்போது

$$I = I_0 10^{-ax} \quad \dots \dots (4)$$

இங்கு $a = \frac{K}{2.303}$ இது அழிவு எண் (Extinction Co-efficient) எனப்படும்.

லாம்பர்ட் பீர் விதி (Lambert Beer's Law)

ஒளி ஆற்றலை உறிஞ்சும் பொருள் கரைசலாக இருப்பின், படுகதிர் வீச்சின் செறிவிற்கும், செலுத்தப்பட்ட பின் கதிர்வீச்சின் செறிவிற்குமுள்ள தொடர்பை இவ்விதி கூறுகிறது.

“ஒற்றை நிறக் கதிர்வீச்சின் ஒரு கற்றையை ஒளி உறிஞ்சும் பொருளின் கரைசலின் வழியே செலுத்தும்போது உறிஞ்சும் கரைசலின் தடிமனோடு கதிர்வீச்சின் செறிவு குறைவு வீதம் படுகதிர்வீச்சின் செறிவிற்கும், கரைசலின் அடர்விற்கும் நேர்விகிதத்திலிருக்கும்.

கணித முறைப்படி,

$$\frac{-dI}{dx} = K'IC \quad \dots\dots (5) \text{ எனக் குறிப்பிடலாம்.}$$

இங்கு,

C' - உறிஞ்சும் பொருள் கரைசலின் மோலார் செறிவு

K' - மோலார் உறிஞ்சுதல் குணகம் (Molar absorption coefficient) இதன் மதிப்பு உறிஞ்சும் பொருளின் தன்மையை, பொறுத்தது.

I_0 என்பது உறிஞ்சப்படும் கரைசல் வழியே செல்வதற்கு முன் ($x=0$) கதிர் வீச்சின் செறிவையும், I என்பது x தடிமனளவு ஊடகத்தின் வழியே ($x=x$) சென்றபின் கதிர்வீச்சின் செறிவையும் குறிக்கட்டும். சமன்பாடு 5 ஐத் தொகைப்படுத்தி I ன் மதிப்பை அறியலாம்.

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -K'C \int_0^x dx$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -K' C x$$

எதிர் மடக்கை எடுக்கும்போது,

$$\ln \frac{I}{I_0} = e^{-K' C x} \quad \dots (6)$$

10 ன் அடுக்கிற்கு மாற்றும் போது,

$$I = I_0 10^{-a' c x} \quad \dots (7)$$

இங்கு $a' = \frac{K'}{2.303}$ இது மோலார் அழிவு எண்

(Molar extinction co-efficient) எனப்படும்.

ஒளி வேதியியல் விதிகள் (Law of Photo Chemistry)

குரோத்தஸ் டிராப்பர் விதி (Grotthus Draper Law) அல்லது ஒளி வேதியியலின் முதலாம் விதி (I Law of Photo Chemistry)

“ஒரு பொருளின் மீது ஒளிபடும்போது, அப்பொருளால் உறிஞ்சப்படும் ஒளி மட்டுமே வேதிவினை நிகழக் காரணமாகும்”.

பொருளின் மீது விழும் கதிர்களில் பிரதிபலிக்கும் (reflecting), ஊடுகடத்தும் (transmitted) கதிர்கள் வேதிமாற்றத்தை ஏற்படுத்துவதில்லை. பொருள் உறிஞ்சிக் கொள்ளும் கதிர்கள் மட்டுமே ஒளி வேதி மாற்றத்தை உண்டாக்குகின்றன. எனினும் உறிஞ்சப்படுகின்ற எல்லா ஒளியுமே ஒரு வேதிவினையை நிகழ்த்தும் என்று உறுதியாகக் கூற முடியாது. அது பல சமயங்களில் பகுதியாகவோ, முழுமையாகவோ வெப்ப ஆற்றலாக மாற்றப்படும். வேறு பல சமயங்களில் உறிஞ்சப்படுகின்ற ஒளி அதே அல்லது குறைந்த அதிர்வெண் கொண்ட ஒளியாக உமிழப்படும்.

ஸ்டார்க் ஐன்ஸ்டீனின் ஒளி வேதி மாற்றம் சரிநிகர் மதிப்பு விதி (Stark Einstein's Law of Photo Chemical equivalence) அல்லது ஒளி வேதியியலின் இரண்டாம் விதி (II Law of Photo Chemistry)

“ஒரு மூலக்கூறு ஒரு குவாண்டம் அளவு ஒளியை உறிஞ்சுவதன் மூலம் ஒளி வேதிவினையில் ஈடுபடுகிறது. (அல்லது) ஒரு ஒளி வேதிவினையில் ஈடுபடும் ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் ஒரு குவாண்டம் அளவு ஒளியை உறிஞ்சி கிளர்வுறுகின்றது.

இவ்வாறு கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகளே வேதி மாற்றத்தை உண்டாக்குகின்றன. இவ்விதியின் மூலம் உறிஞ்சப்படும் ஒளிக்கும், வினையில் ஈடுபடும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைக்கும் தொடர்பு காணப்படுகிறது. குவாண்டம் கொள்கைப்படி எல்லா மின்காந்த அலைகளும் சிறுசிறு ஆற்றல் கட்டுகளாக ஃபோட்டான்களாகக் காணப்படுகின்றன. ஒரு ஃபோட்டானின் அல்லது ஒளித்துகளின் ஆற்றல் ஐன்ஸ்டீன் சமன்பாட்டின்படி ($E = h\nu$) கணக்கிடப்படுகிறது.

ஒர் ஒளித்துகளின் ஆற்றல், $E = h\nu$ ஆகும்.

$$E = h\nu$$

$$= \frac{hc}{\lambda}$$

இங்கு, ν - ஒளியின் அதிர்வெண்

c - ஒளியின் திசை வேகம்

λ - ஒளியின் அலை நீளம்

h - ப்ளாங்க் மாறிலி (6.62×10^{-27} எர்க் வினாடி)

ஒரு மோல் ஒளித் துகள்களின் $Nh\nu$
 (6.62×10^{-27} ஒளித்துகள்கள்) ஆற்றல் $E = \frac{Nh\nu}{\lambda}$ எர்க்/மோல்
 அல்லது ஒரு ஐன்ஸ்டீன் ஆற்றல்

$$= \frac{6.02 \times 10^{23} \times 6.62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{\lambda}$$

$$= \frac{1.196 \times 10^{16}}{\lambda} \text{ எர்க்/மோல்}$$

இந்த ஆற்றல் ஒரு மோல் வினைபடு பொருளைக் கிளர்வுறச் செய்கின்றது. இதுவே அவோகாட்ரோ எண்ணிக்கையுள்ள ஃபோட்டான்களின் ஆற்றல் அல்லது ஒரு ஐன்ஸ்டீன் எனப்படும். கிழக்கண்ட அலகுகளில் ஆற்றலை வெளிப்படுத்தலாம்.

$$E = \frac{1.196 \times 10^{16}}{\lambda \times 4.184 \times 10^7} \text{ காலரி/மோல்}$$

$$E = \frac{2.859 \times 10^8}{\lambda} \text{ காலரி/மோல்}$$

$$E = \frac{2.859 \times 10^5}{\lambda} \text{ கி.காலரி/மோல்}$$

அலைநீளம் குறைவாக இருப்பின் ஆற்றல் அதிகமாக இருக்கும். புற ஊதாப்பகுதி ஒளியின் ஐன்ஸ்டீன் மதிப்பு, கண்ணுக்குப் புலனாகும் பகுதி ஒளியின் ஐன்ஸ்டீன் மதிப்பை விட அதிக ஆற்றல் மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும்.

ஒளி வேதியியலில் ஆற்றலின் அலகு எலக்ட்ரான் வோல்ட்டில் (ev) கூறப்படுகிறது. இது ஒரு வோல்ட் மின்னழுத்தம் வழியாக விழும்போது ஓர் எலக்ட்ரான் பெறும் ஆற்றலாகும். ஒரு எலக்ட்ரானின் மின்சுமை 1.602×10^{-19} கூலம்கள்.

$$1 \text{ ev} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ கூலம் வோல்ட்}$$

$$= 23.06 \text{ கிலோ காலரிகள்}$$

குவாண்டம் விளைச்சல் (Quantum Yield) அல்லது குவாண்டம் திறன் (Quantum efficiency)

ஒரு ஒளி வேதிவினையின் திறன் குவாண்டம் விளைச்சல் மூலம் அறியப்படுகிறது.

“ஒரு குவாண்டம் ஒளியினால் விளையுறும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைக்கு குவாண்டம் விளைச்சல்” என்று பெயர். இதனை ϕ எனக் குறிக்கிறோம்.

$$\phi = \frac{\text{ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்தில் வினைப் பட்ட மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை}}{\text{அதே நேரத்தில் உறிஞ்சப்பட்ட குவாண்டங்களின் எண்ணிக்கை}}$$

அல்லது

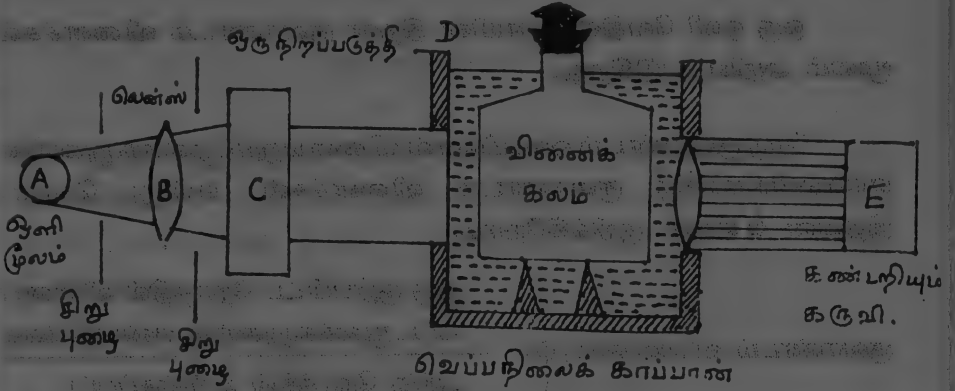
$$\phi = \frac{\text{ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்தில் வினையில் ஈடுபட்ட மோல்களின் எண்ணிக்கை}}{\text{அதே நேரத்தில் உறிஞ்சப்பட்ட ஐன்ஸ்டீன்களின் எண்ணிக்கை}}$$

குவாண்டம் விளைச்சலைக் கண்டறிவதற்கான சோதனை

குவாண்டம் விளைச்சல் ஒளி வேதிவினைகளின் வழிமுறையை அறியப் பெரிதும் உதவுகின்றது. இதனைக் கண்டறிய, வினைபுரியும் மோல்களின் எண்ணிக்கை, உறிஞ்சப்பட்ட ஐன்ஸ்டீன்களின் எண்ணிக்கை ஆகியவற்றைக் கணக்கிட வேண்டும். இதற்குப் பயன்படும் கருவி படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.

1) ஒளிமூலம் (Source of Light)

A ஒளிமூலம் ஆகும் இதற்குச் சூரிய ஒளி மின்வில் ஒளி (arc lamp) மெர்க்குரி ஆவி விளக்கு ஒளி (Mercury vapour lamp), மின்னிறக்கக் குழா ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்தலாம்.



2. ஒரு நிறப்படுத்தி (Mono Chromator) அல்லது ஒளி வடிகட்டி (Filter)

C என்பது ஒரு நிறப்படுத்தியாகும். ஒளி மூலத்திலிருந்து பெறப்படும் ஒளி குவி ஆடி (வென்ஸ்) வழியாக C ஐ அடைகிறது. இது தேவையற்ற அலை நீளம் உள்ள ஒளிக்கற்றைகளை உறிஞ்சிக் கொண்டு குறிப்பிட்ட திட்டமான அலை நீளமுள்ள ஒளிக்கற்றைகளை மட்டும் ஊடுகடத்தும். ஒரு நிறப்படுத்தி பொதுவாக ஜெலாட்டின் அல்லது நிறமுள்ள கண்ணாடி அல்லது தகுந்த தடிமனில் உலோகப் பூச்சு கொண்ட ஒளி புகும் உலோகத் தகடாகும்.

3. வினைக் கலம் (Reaction cell)

ஒளி வடிகட்டியிலிருந்து வெளிவரும் ஒற்றை நிற ஒளிக்கற்றை வினைக்கலம் D க்குச் செல்கிறது. வினைக்கலம் கண்ணாடி அல்லது குவார்ட்ஸால் ஆனது. இதில் ஒளி உள்ளே, வெளியே எளிதில் செல்லுமாறு ஒளி புகவிடும் ஜன்னல் உள்ளது. கலம் எந்த அமைப்பில் இருந்தாலும், முன்பக்கமும் பின்பக்கமும் ஒன்றிற்கொன்று இணையாக இருத்தல் வேண்டும். இக்கலம் வெப்பநிலைக் காப்பானில் வைக்கப்பட்டிருத்தல் வேண்டும்.

4. கண்டறியும் கருவி (Detector)

வினைக்கலத்திலிருந்து வெளிவரும் ஒளியின் செறிவைக் கண்டறிய E என்னும் கருவி பயன்படுகிறது. இதற்கு (அ) ரேடியோ மைக்ரோ மீட்டர் (ஆ) ஒளிமின்கலம் (Photo electric cell), (இ) வெப்பநிலை மின் அடுக்கு (Thermopile) (ஈ) கீகர் முல்லர் எண்ணி (Geiger Muller Counter) (உ) வேதி ஆக்டினோ மீட்டர் (Chemical Actinometer) ஆகியவற்றில் ஏதேனும் ஒன்றை வினைக்குத் தகுந்தவாறு பயன்படுத்தலாம்.

ஒளியின் செறிவை அளந்தறிதல்

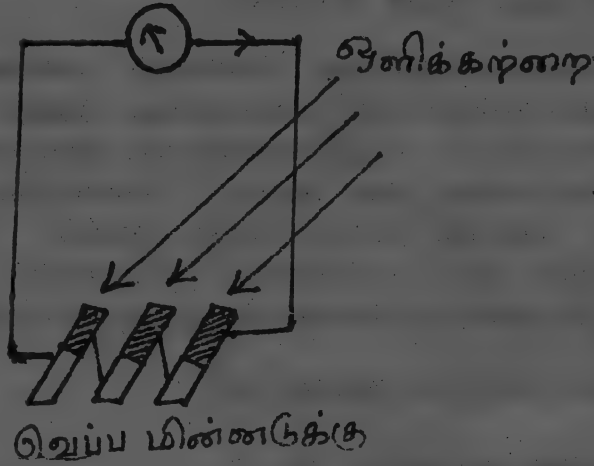
i) ரேடியோ மைக்ரோ மீட்டர்

Bi, Ag போன்ற ஒத்திராத இரு உலோகங்கள் இணைந்த உலோக இணை ஒன்று ஒரு கொக்கியின் உதவியால் மின் காந்தத்தின் இரு முனைகளுக்கிடையில் தொங்கவிடப் படுகிறது. இதன்மீது ஒளிக்கதிர் படும்போது, உலோகம் சூடாக்கப்பட்டு, கொக்கியை நோக்கி மின்னோட்டம் பாய்கிறது. இதனால் கொக்கி அதனுடைய இடத்திலிருந்து விலக்கம் அடைகிறது. ஏற்படும் விலக்கம் ஒளியின் செறிவுடன் நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும்.

ii) வெப்ப மின்னடுக்கு (Thermo Pile)

Bi, Ag போன்ற ஒத்திராத உலோகங்கள் ஒன்றாக இணைக்கப்பட்ட பல வெப்ப இணைகளால் (Thermo Couples) ஆனது வெப்ப மின்னடுக்காகும். இந்த வெப்ப இணைகளின் ஒரு முனை எல்லா ஒளியையும் உறிஞ்சுத்தக்கதாக விளக்குக் காரி பூசப்பட்டு கருப்பாக்கப் பட்டிருக்கும். கருப்பாக்கப்பட்ட பகுதியின் மீது விழும் ஒளியை அப்பகுதி உறிஞ்சிக் கொள்வதால் சூடாக்கப்படுகிறது. வெப்ப இணைகளின் இரண்டு முனைகளுக்கிடையே ஏற்படும் வெப்பநிலை வேறுபாட்டின் காரணமாகச் சுற்றில் மின்னோட்டம் உண்டாகிறது. இதனைக் கால்வனோ மீட்டர் கொண்டு அளக்கலாம். இந்த மின்னோட்டம் ஒளியின் செறிவுடன் நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும். வெப்ப மின்னடுக்கு முதலில் வெவ்வேறு அலை நீளமுள்ள ஒளிக்குத் திட்டப்படுத்தப்படுகிறது.

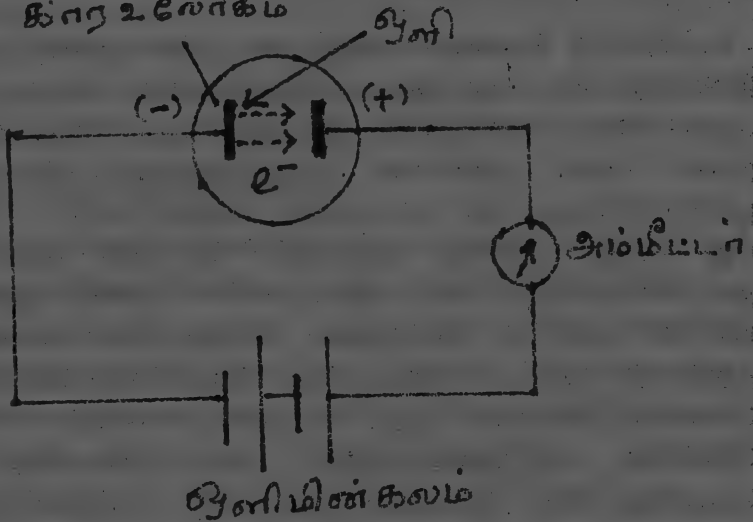
கால்பனோமீட்டர்



ஒளிமின்கலம் (Photo electric cell)

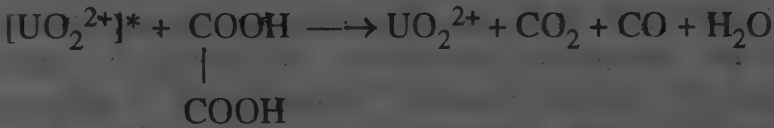
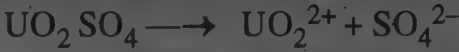
ஒளியின் செறிவை மிக எளிதாக அளக்க ஒளிமின்கலம் பயன்படுகிறது. மின்கல அடுக்கின் (Battery) எதிர்மின் முனையுடன் சீசியம், சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் உலோகமும், நேர்மின் முனையுடன் பிளாட்டினமும் இணைக்கப்பட்டிருக்கும். கார உலோகத்தின் மீது ஒளிபடும்போது வெளிவிடப்பட்ட எலக்ட்ரான்களால் சுற்றில் ஏற்படும் மின்னோட்டம் ஒளியின் செறிவுடன் நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும்.

கார உலோகம்



ஆக்டினோமீட்டர் (Actinometer)

ஓர் ஒளி வேதிவினையைப் பயன்படுத்தி அமைப்பினால் உறிஞ்சப்படுகின்ற ஒளியின் ஆற்றல் கணக்கிடப்படுகிறது. இது துல்லியமான முறையல்ல. பொதுவாகப் பயன்படுத்தப்படும் ஆக்டினோமீட்டர் கருவி யுரேனைல் ஆக்ஸலைட் ஆக்டினோமீட்டர் ஆகும். இதில் நீரில் கரைக்கப்பட்ட 0.05 M ஆக்ஸாலிக் அமிலமும், 0.01 M யுரேனைல் சல்ஃபேட் கரைசலும் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன. யுரேனைல் சல்ஃபேட் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தின் சிதைவிற்கு ஒளி உணர்வுத்திறமாகச் செயல்படுகிறது. இங்கு 2540 Å அலை நீளத்திலிருந்து 4530 Å வரை அலைநீளம் உள்ள ஒளி பயன்படுத்தப் படுகிறது. வினை கீழ்க்கண்டவாறு நிகழ்கிறது.



ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தின் சிதைவு வேகம், ஒளியின் செறிவு மற்றும் ஒளிபடும் நேரத்தின் பெருக்கல் பலனுக்கு நேர்விகிதத் தொடர்பைப் பெற்றிருக்கிறது. வினைக் கலவையைத் திட்ட KMnO_4 க்கு எதிராகத் தரம் பார்த்து வினைப்படாமல் எஞ்சியிருக்கும் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தின் அளவைக் கண்டறிந்து, அதிலிருந்து வினைப்பட்ட ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தின் செறிவையும், ஒளியின் செறிவையும் கணக்கிடலாம். ஆக்டினோமீட்டர் முதலாவதாக வெவ்வேறு அலை நீள ஒளிக்குத் திட்டப்படுத்தப்படுகிறது.

சோதனை

படத்தில் காட்டியபடி உபகரணத்தைத் தயார்ப்படுத்திக் கொள்ள வேண்டும். சோதனையின் தன்மைக்குத் தகுந்த அளவறி

கருவியைப் பயன்படுத்த வேண்டும். முதலில் வினைக் கலத்தைக் காலியாக வைத்து அதன் வழியே ஒளியைச் செலுத்தி வெளிவரும் ஒளியின் செறிவைக் கணக்கிடவேண்டும். கரைசல் நிலையிலுள்ள வினைபொருள் எனில் நீர் நிரப்பி வெளிவரும் ஒளிச் செறிவைக் கணக்கிட வேண்டும். பின்னர் கலத்தில் வினைபொருளை எடுத்துக் கொண்டு ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்திற்கு ஒளியைச் செலுத்த வேண்டும். வெளிவரும் ஒளியின் செறிவைக் அளந்தறிய வேண்டும். இரண்டு செறிவுகளுக்குமுள்ள வேறுபாட்டிலிருந்து உட்கொள்ளப்பட்ட ஒளியின் ஆற்றலைக் கணக்கிடலாம். வினைக்கலவையைச் சோதனை செய்து அதே குறிப்பிட்ட நேரத்தில் வினைப்பட்ட மோல்களின் எண்ணிக்கையைக் கணக்கிட வேண்டும்.

$$\phi = \frac{\text{ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்தில் வினைப்பட்ட மோல்களின் எண்ணிக்கை}}{\text{அதே நேரத்தில் உட்கொள்ளப்பட்ட ஜன்ஸ்டன்களின் எண்ணிக்கை}}$$

என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் குவாண்டம் திறனைக் கணக்கிடலாம்.

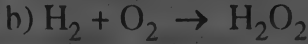
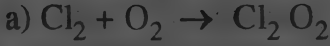
ஜன்ஸ்டன் விதிப்படி கிளர்வுற்ற ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் நேராகச் சிதைவடையுமானால், வேதிமாற்றம் அடையும் வினைபடு மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை உறிஞ்சப்பட்ட குவாண்டாக்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாகும். இதன்படி குவாண்டம் வினைச்சல் ஒன்று என்றிருக்க வேண்டும். பெரும்பான்மையான வினைகளில் குவாண்டம் திறன் ஒன்றைவிடக் குறைவாக அல்லது அதிகமாக உள்ளது.

காரணம்

ஒளி வேதிவினைகள் இரு கட்டங்களில் நிகழ்கின்றன. முதல் நிலை வினையில் (Primary Process) ஒளியை உறிஞ்சிய மூலக்கூறுகள் கிளர்வடைகின்றன. கிளர்வடைந்த மூலக்கூறுகள் இரண்டாம் நிலை வினைக்கு உட்படுகின்றன. வெப்ப வினைகளான இவற்றின் தன்மைக்கு ஏற்ப குவாண்டம் திறன் அமையும்.

i) $\phi = 1$ முதல் நிலையில் ஒளியை உறிஞ்சிய மூலக்கூறுகள் இரண்டாம் நிலை வினைகளுக்குட்படாமல் வினை பொருட்களாக மாறும் நிலையில் $\phi = 1$ ஆகும்.

எடுத்துக்காட்டு



ii) $\phi < 1$ முதல் நிலையில் ஒளியை உறிஞ்சிக் கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள் முழுமையாக இரண்டாம் நிலை வினைகளில் ஈடுபடாவிடின் $\phi < 1$ என்று ஆகும்.

அ) முதல் நிலையில் உண்டான தனி உறுப்புகள் திரும்ப இணைந்து வினைபடு பொருட்களாகவே மாறி விடுமாயின் ஒரு வினைபடு பொருள் மூலக்கூறை வினை பொருளாக மாற்ற அதிக குவாண்டம்கள் தேவைப்படும்.

ஆ) கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள் சாதாரண மூலக்கூறுகளுடன் மோதி ஆற்றலை இழக்கலாம்.

இ) உறிஞ்சப்பட்ட ஒளிக்கு விளைபொருளாக மாற்றும் அளவிற்குப் போதிய ஆற்றல் இல்லாதிருக்கலாம்.

ஈ) ஒளியை உறிஞ்சிய மூலக்கூறுகள் விளைபொருளாக மாறுமுன்பே ஒளியை உமிழ நேரிடலாம்.

உ) முதல் நிலை ஒளிவேதிவினைக்கு மீள் வினை அமைவது வெப்பவேதி வினையாக இருக்கலாம்.

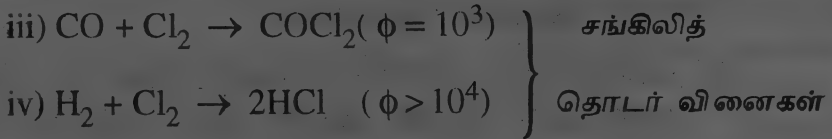
மேற்கூறிய காரணங்களால் சில வினைகளின் குவாண்டம் திறன் ஒன்றைவிடக் குறைவாக இருக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு



iii) $\phi > 1$ முதல் நிலையில் ஒளியை உறிஞ்சியதால் உண்டாகும் கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள் அல்லது தனி உறுப்புகள் மிகுந்த வினைத்திறன் கொண்டவை. எனவே அவை ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட வினைபொருட்களுடன் வினைபுரிந்து வினைபொருட்களைத் தரும். எனவே ஒரு குவாண்டம் ஒளி மட்டும் உறிஞ்சப்பட்டாலும், பல மூலக்கூறுகள் இரண்டாம் நிலை வினையில் பங்கு பெற்று, குவாண்டம் திறனை அதிகமாக்கும். சில வினைகளில் இரண்டாம் நிலையில் சங்கிலித் தொடர் போல் பல்லாயிரக்கணக்கான மூலக்கூறுகள் வினையில் ஈடுபடும். அதன் காரணமாக குவாண்டம் திறன் மிக மிக அதிகமாக இருக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு



ஒளி உறிஞ்சுவதால் ஏற்படும் விளைவுகள்

இவற்றை இரண்டு தலைப்புகளில் பார்க்கலாம்

i) அணுக்களால் ஒளி உறிஞ்சப்படுதல்

ii) மூலக்கூறுகளால் ஒளி உறிஞ்சப்படுதல்

அணுக்கள் ஒளியை உறிஞ்சும்போது நிகழும் விளைவுகள்

I. முதல்நிலை விளைவு

அணுக்கள் நேரடியாக ஒளித்துகள்களை உறிஞ்சும்போது

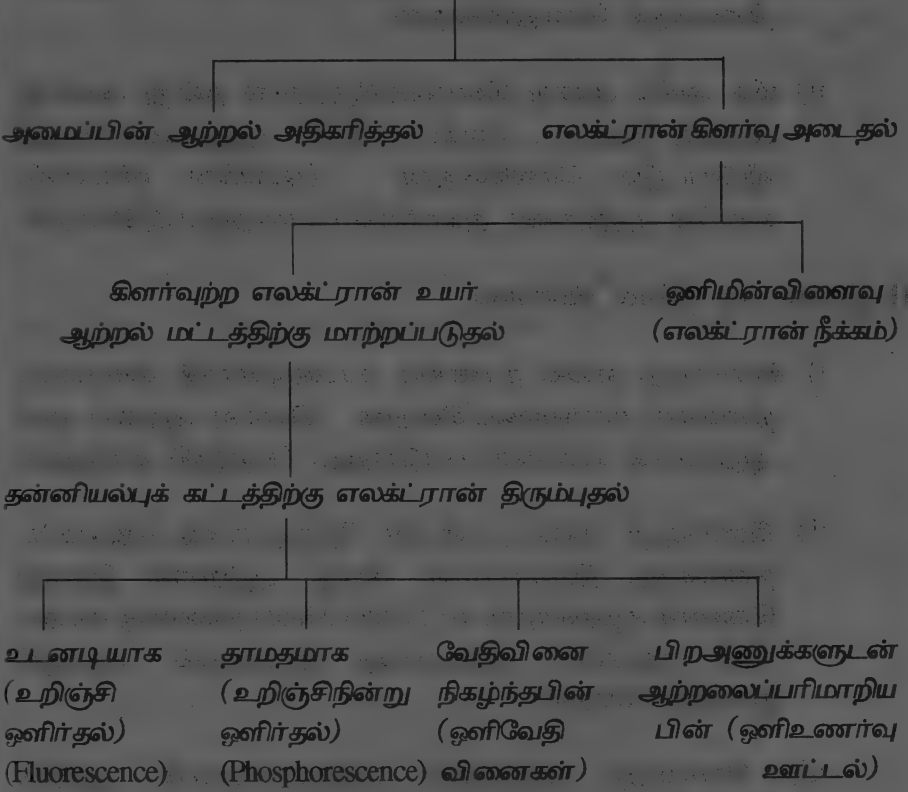
- i) எலக்ட்ரான்கள் கிளர்வடைகின்றன. ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எண்ணிக்கையில் எலக்ட்ரான்கள் தரைமட்ட நிலையிலிருந்து உயர்மட்ட ஆற்றல் நிலைக்குச் செல்லுகின்றன.
- ii) மிக அதிக அளவு கிளர்வுற்றிருந்தால் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எலக்ட்ரான்கள் அணுக்களிலிருந்து விடுபட்டுச் செல்கின்றன. (ஒளிமின் விளைவு) எனவே அணுக்கள் அயனிகளாக மாற்றப்படுகின்றன.

II இரண்டாம் நிலை விளைவு

- i) கிளர்வுற்ற எலக்ட்ரான்கள் உடனடியாகத் தரைமட்ட நிலைக்கு மாற்றமடைகின்றன கிளர்வு ஆற்றல் ஒளி ஆற்றலாக வெளிவிடப்படுகிறது. (உறிஞ்சி ஒளிர்தல்)
- ii) கிளர்வுற்ற எலக்ட்ரான்கள் நேரடியாகத் தரைமட்ட நிலைக்குத் திரும்பாமல், சிறிது ஆற்றலை இழந்து இணைச் சுழற்சியுடைய (Triplet State) நிலைக்கு மாறிப் பின் தரைமட்ட நிலைக்குத் திரும்புதல் (உறிஞ்சி நின்றொளிர்தல்)
- iii) கிளர்வுற்ற அணுக்கள் அதிகப்படியான ஆற்றல் பெற்றிருப்பதால் சாதாரண அணுக்களுடன் வினைப்பட்டு வினைபொருட்களைக் கொடுத்தல். (ஒளிவேதி வினை)
- iv) கிளர்வுற்ற அணுக்கள் பிற அணுக்களுடன் மோதி ஆற்றலைப் பரிமாறி, அதன் காரணமாக வேதி வினையைத் தூண்டல் (ஒளி உணர்வூட்டல்)

அணு + ஒளி ஆற்றல்

ஒளிவேதி அல்லது ஒளி இழப்புச் செயற்பாடுகள்



மூலக்கூறுகள் ஒளியை உறிஞ்சுவதால் நிகழும் விளைவுகள்

I. முதல்நிலை விளைவு

மூலக்கூறுகள் ஒளிக்கதிரை உறிஞ்சும்போது நிகழும் முதல் நிலை விளைவைக் கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம்.

- மூலக்கூறு கிளர்வடைதல் : மூலக்கூறிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் கிளர்வடையலாம். சமூகம் மற்றும் அதிர்வில் கிளர்வு ஏற்படலாம். (rational & vibrational excitations)
- ஐசோமராதலால் புதிய மூலக்கூறுகள் உண்டாகலாம். (ஒளிவேதி விளைவு)

iii) மூலக்கூறுகள் சிதைவடையலாம். (நேரடி ஒளிவேதி வினை)

iv) கிளர்வுற்ற எலக்ட்ரானை இழத்தல் மூலம் மூலக்கூறுகள் அயனியாகலாம். (ஒளி அயனியாதல் photo ionisation)

II. இரண்டாம் நிலை விளைவுகள்

ஒளியை உறிஞ்சுவதால் நேரடியாக, மூலக்கூறுகள் சிதைதல், அயனியாதல் நிகழாவிடின் உறிஞ்சப்பட்ட ஒளி ஆற்றல் கீழ்க்கண்ட இரண்டாம் நிலை விளைவுகளைத் தோற்றுவிக்கும்.

i) ஒளி உணர்வூட்டல் வினை

ii) தாமதிக்கப்பட்ட ஒளி வேதிவினை

iii) வெப்பநிலையை உர்த்துதல்

iv) உறிஞ்சி ஒளிர்தல்

v) உறிஞ்சி நின்றொளிர்தல்

ஒளிர்தல் (Luminescence)

மின் விளக்குகளில் உலோக இழையைச் சூடுபடுத்தி ஒளி உண்டாக்குதலும், நிலக்கரியைச் சூடுபடுத்தி ஒளி உண்டாக்குதலும், உலோகத்தைச் சூடுபடுத்தி ஒளி உண்டாக்குதலும் எல்லோருக்கும் தெரிந்த ஒன்று. இங்கு ஒளியானது வெப்பத்தினால் உண்டாக்கப்படுகிறது. வெப்பத்தைத் தவிர வேறு காரணங்களால் ஒரு பொருளிலிருந்து ஒளிக் கதிர் வீச்சு வெளிப்பட்டால் அது ஒளிர்தல் எனப்படும். ஃபோட்டான்கள், எலக்ட்ரான்கள் போன்றவற்றிலிருந்து ஆற்றலை எடுத்துக் கொண்டு பொருட்கள் ஒளிர்கின்றன.

ஒளிர்தலின் வகைகள் வருமாறு

வ.எண்	வகைகள்	ஆற்றலைத்தரும் துகள்கள்
1.	உறிஞ்சி ஒளிர்தல் (Fluorscence)	ஃபோட்டான்கள்
2.	உறிஞ்சி நின்றொளிர்தல் (Phosphorescencce)	ஃபோட்டான்கள்
3.	வேதி ஒளிர்தல் (Chemiluminescene)	வேதிவினை
4.	உயிரொளிர்தல் (Bioluminescence)	உயிர் வேதிவினை
5.	காத்தடோ ஒளிர்தல் (Cathodo Luminescence)	எலக்ட்ரான்கள்
6.	மின்னொளிர்தல் (Electroluminescence)	செலுத்தப்பட்ட மின்னழுத்தம்.

உறிஞ்சி ஒளிர்தல் (Fluorescence)

ஒரு பொருள் மீது ஒளிபடும் போது அதிலுள்ள அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகள் குறிப்பிட்ட அதிர்வெண் கொண்ட ஒளியை உறிஞ்சி, பின் அதே அதிர்வெண் அல்லது வேறு அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட ஒளியை உமிழும் செயல் உறிஞ்சி ஒளிர்தல் எனப்படும்.

i) கரிம மற்றும் கனிம அணுக்களும், மூலக்கூறுகளும் இப்பண்பை வெளிப்படுத்தும்.

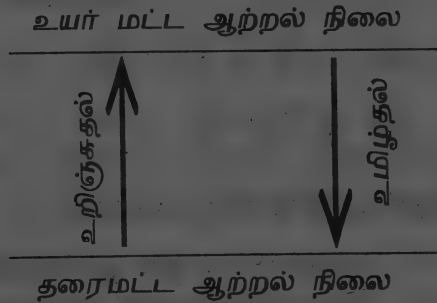
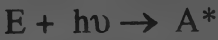
ii) திண்மம், திரவம், வாயு ஆகிய எந்த நிலையில் இருந்தாலும் உறிஞ்சி ஒளிர்தல் நிகழும்.

iii) இது ஓர் உடனடிச் செயல். ஒளி உறிஞ்சப்பட்ட உடனேயே (10^{-2} வினாடிகளுக்குள்) உறிஞ்சி ஒளிர்தல் ஆரம்பமாகிறது. ஒளிக்குக் காரணமான மூலத்தை நீக்கிய உடனே ஒளிர்தல் நின்றுவிடுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு

- 1) குளோரோஃபிலின் ஆல்கஹால் கரைசலின் மீது ஒளிபடும்படி செய்தால் அது சிவப்பு நிற ஒளியை உமிழ்கிறது.
- 2) குவினைன் சல்ஃபேட் கரைசல் நீல நிறத்துடன் ஒளிர்கிறது.
- 3) ஃப்ளூரசின், இயோசின், ஃப்ளூரைட் போன்றவையும் உறிஞ்சி ஒளிரும் பொருட்களாகும்.

குவாண்டம் கொள்கை மூலம் உறிஞ்சி ஒளிர்தல் விளக்கப்படுகிறது. உறிஞ்சி ஒளிரும் பொருட்கள் ஒளியை உறிஞ்சிக் கொண்டதும், இதிலுள்ள அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகள் தரைமட்ட நிலையிலிருந்து கிளர்வுற்ற நிலையை அடைகின்றன. கிளர்வுற்ற நிலையில் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே மோதல் ஏற்படாமலிருந்தால் உறிஞ்சப்பட்ட ஒளியின் அதிர்வெண்ணும், உமிழப்பட்ட ஒளியின் அதிர்வெண்ணும் சமமாக இருக்கும். இதற்கு உடனிசைவு உறிஞ்சி ஒளிர்தல் (Resonance Fluorescence) என்று பெயர்.



சில சமயங்களில் கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகளுக்கும், இதர மூலக்கூறுகளுக்குமிடையே மோதல் ஏற்படுவதால் சிறிதளவு ஆற்றல் விரயமாகிறது. எனவே உறிஞ்சப்பட்ட ஒளியின் அதிர்வெண்ணைவிட, உமிழப்படும் ஒளியின் அதிர்வெண் குறைவாக இருக்கும். இது தணித்த உறிஞ்சி ஒளிர்தல் (Quenching)

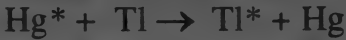
Fluorescence) எனப்படும். (எ.கா) 0.2 மி.மீ மெர்க்குரி அழுத்தத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன் பகுதிக் கூறானது ஹைட்ரஜன் வாயுவின் உறிஞ்சி ஒளிர்தலை 50% குறைக்கிறது.

தூண்டப்பட்ட உறிஞ்சி ஒளிர்தல் (Sensitized Fluorescence)

சில பொருட்களுக்கு இயற்கையாகவே உறிஞ்சி ஒளிரும் திறன் கிடையாது. ஆனால் இவை மற்ற உறிஞ்சி ஒளிரும் பொருட்களுடன் சேர்க்கப்படும்போது தாமும் உறிஞ்சி ஒளிரும் தன்மையைப் பெறுகின்றன. இத்தகைய செயல்பாடு தூண்டப்பட்ட உறிஞ்சி ஒளிர்தல் எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு

கார உலோகங்கள் Cd, Zn, Tl, போன்றவை மீது 2537 Å அலைநீளமுள்ள ஒளியைச் செலுத்தினால் அவை உறிஞ்சி ஒளிர்வதில்லை. ஆனால் உறிஞ்சி ஒளிரும் தன்மை கொண்ட மெர்க்குரி ஆவி முன்னிலையில் மேற்கண்ட உலோகங்கள் உறிஞ்சி ஒளிர்கின்றன. மெர்க்குரி இங்கு உறிஞ்சி ஒளிர் தலுக்குத் தூண்டியாகச் செயல்படுகிறது.



உறிஞ்சி ஒளிர் தலின் பயன்கள்

1. உறிஞ்சி ஒளிரும் தன்மையுள்ள ZnS, CdS படிகங்கள் தொலைக்காட்சித் திரையில் பயன்படுகின்றன.
2. கல்லீரல், சிறுநீரகம் போன்ற உள் அவயவங்கள் எவ்வாறு செயல்படுகின்றன என்பதைக் கண்டறிய ஒளிர்கின்ற சாயங்கள் பயன்படுகின்றன.

3. உறிஞ்சி ஒளிரும் சாயங்கள், பெயிண்டுகள் போன்றவை பொருட்களுக்குப் பளபளப்பான தோற்றத்தைத் தருகின்றன.

4. உறிஞ்சி ஒளிரும் மெர்க்குரி, பாஸ்பரஸ் போன்றவை குழல் விளக்குகளில் பயன்படுகின்றன.


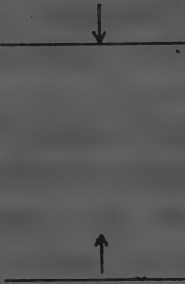
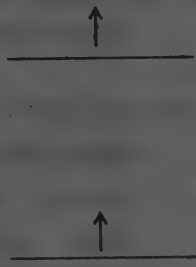
5. ஒளிக்கதிர் வீச்சுக்கு உட்படுத்தும்போது நல்ல முட்டைகள் இளஞ்சிவப்பு நிறத்தில் ஒளிர்கின்றன. ஆனால் கெட்டுப் போன முட்டைகள் நீல நிறத்துடன் ஒளிர்கின்றன. இது நல்ல முட்டைகளை கெட்டவற்றிலிருந்து பிரித்தெடுக்கப் பயன்படுகின்றது.

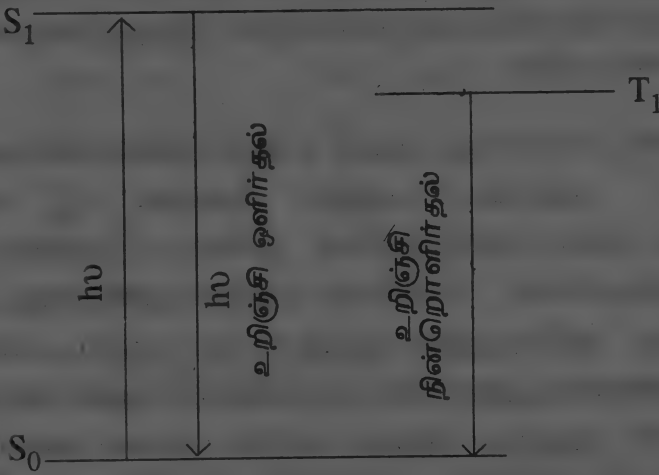
6. கள்ள நோட்டுகளையும் போலிக் கையெழுத்துக்களையும் கண்டறிய உறிஞ்சி ஒளிர்தல் முறை பயன்படுகிறது.

உறிஞ்சி நின்றொளிர்தல் (Phosphorescence)

ஒளிபடும்போது ஒளிரத் தொடங்கும் பொருள், ஒளி மூலத்தை அகற்றியபின்னரும் தொடர்ந்து ஒளிரும் செயல் உறிஞ்சி நின்றொளிர்தல் அல்லது தாமதிக்கப்பட்ட உறிஞ்சி ஒளிர்தல் (delayed fluorescence) எனப்படும். இது மூலக்கூறுகளில் மட்டுமே காணப்படும்.

குவாண்டம் கொள்கை மூலம் உறிஞ்சி நின்றொளிர்தலை விளக்கலாம். தரைமட்ட ஆற்றல் நிலையில் (S_0) எதிர் சுழற்சியுடன் உள்ள எலக்ட்ரான்கள் ஒளியை உறிஞ்சியவுடன் எதிர் சுழற்சியுடனேயே மேல்மட்ட ஆற்றல் நிலையை (S_1) அடைகின்றன. அதிர்வாற்றல் இழப்படையும் எலக்ட்ரான்கள் இணை சுழற்சியுடைய ஆற்றல் இடைநிலையை (T_1) அடைகின்றன. இந்த நிலையில் சற்றுத் தாமதித்துத் தங்கிய பின்னர் தரைமட்ட ஆற்றல் நிலைக்கு மீள்கின்றன. அவ்வமயம் அதிக அலை நீளம் கொண்ட ஒளி உமிழப்படும். எனவே ஒளி உறிஞ்சுதலுக்கும் ஒளி உமிழ்தலுக்கும் இடையே ஒரு கால இடைவெளி அமைகிறது.

தரைமட்ட எதிர்கழற்சி உடைய(SingletState) எலக்ட்ரான்கள்	கிளர்வுற்ற எதிர்கழற்சி உடைய(SingletState) எலக்ட்ரான்கள்	கிளர்வுற்ற இணை கழற்சிஉடைய (Triplet State) எலக்ட்ரான்கள்
		
ஒரே ஆர்பிட்டாலில் எதிர் சுழற்சியுடைய எலக்ட்ரான்கள்	வெவ்வேறு ஆர்பிட்டால் களில் எதிர்கழற்சியுடைய எலக்ட்ரான்கள்	வெவ்வேறு ஆர்பிட்டால் களில் இணைகழற்சி எலக்ட்ரான்கள்.



கிளர்வுற்ற எதிர் சுழற்சி உடைய எலக்ட்ரான்கள் தரைமட்ட எதிர் சுழற்சி உடைய நிலைக்கு 10^{-8} வினாடிகளுக்குள்

திரும்பினால் உறிஞ்சி ஒளிர்தல் ஏற்படும். மாறாகத் தடைப்படுத்தப்பட்ட இணை சுழற்சியுடைய நிலைக்குச் சென்று பின் தரைமட்ட எதிர் சுழற்சி உடைய நிலைக்குத் திரும்பினால் உறிஞ்சி நின்றொளிர்தல் நிகழும்.

எடுத்துக்காட்டு

- 1) சில உறிஞ்சி ஒளிரும் சாயங்களை உருகிய போரிக் அமிலம் அல்லது கிளிசராலில் கரைத்துக் குளிர்வித்துப் பாகுத்தன்மையை அதிகரிக்கும் போது அவை உறிஞ்சி நின்றொளிரும் தன்மையைப் பெறுகின்றன.
- 2) மாசுக்களை உடைய கார உலோக சல்ஃபைடுகள் நின்றொளிரும் தன்மை உடையவை.
- 3) உறிஞ்சி நின்றொளிரும் இதரப் பொருட்கள் ரூபி, எமரால்டு, பாஸ்பரஸ் ஆகியன.

உறிஞ்சி நின்றொளிர்தலின் பயன்

1) பாஸ்ஃபோமெட்ரி (Phosphometry) மூலம் உயிர் வேதிப் பொருட்களில் மிகச் சிறிதளவே அடங்கியுள்ள வேதிப் பொருட்களைக் கண்டறியப் பயன்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு

இரத்த சீரத்தில் (Blood Serum) அடங்கியுள்ள ஆஸ்பிரின் அளவை அறிதல்; சிறுநீரில் அடங்கியுள்ள அட்ரோபின், கொகேன் அளவை அறிதல்

2. மென்படல் நிறப்பிரிப்பு (Thin Layer Chromatography) மற்றும் தாள் நிறப்பிரிப்பு (Paper Chromatography) உடன் பாஸ்ஃபோமெட்சி சேர்த்தும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

உறிஞ்சி ஒளிர்தலுக்கும் உறிஞ்சி நின்றொளிர்தலுக்குமுள்ள வேறுபாடுகள்

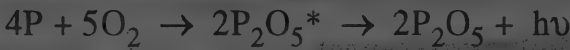
உறிஞ்சி ஒளிர்தல்	உறிஞ்சி நின்றொளிர்தல்
1. கிளர்வுற்ற எதிர்கழற்சியுடைய எலக்ட்ரான்கள் தரைமட்ட எதிர்கழற்சி நிலைக்கு மாற்றம் அடைகின்றன. இது அனுமதிக்கப்பட்ட மாற்றம்.	கிளர்வுற்ற இணை சுழற்சியுடைய எலக்ட்ரான்கள் தரைமட்ட எதிர்கழற்சி நிலைக்கு மாற்றம் அடைகின்றன. இது தடை செய்யப்பட்ட மாற்றமாகும்.
2. உடனடிச் செயல்	காலந்தாழ்ந்த செயல்
3. ஒளிமூலத்தை அகற்றியதும் நின்றுவிடும்.	ஒளிமூலத்தை அகற்றிய பின்னரும் தொடரும்.
4. உறிஞ்சப்பட்ட ஒளியின் அலை நீளத்திற்குச் சமமாகவோ அல்லது அதிகமாகவோ இருக்கும்.	உறிஞ்சப்பட்ட ஒளியைவிட அதிக அலைநீளம் உள்ள ஒளியை வெளிவிடுகின்றன.
5. திட, திரவ, வாயு நிலையிலுள்ள பொருட்கள் உறிஞ்சி ஒளிர்கின்றன.	திடப் பொருட்களில் தான் பெரும்பாலும் நிகழ்ந்தாலும், வாயுக்களில் சில சமயங்களில் நிகழ்கின்றன.
6. அறை வெப்பநிலையிலேயே நிகழ்கிறது.	அறை வெப்பநிலையில் நிகழ்வது இல்லை.
7. எ.கா. : ஃப்ளூரைட், குளோரோபில்லின் ஆல்கஹால் கரைசல்.	எ.கா. : ரூபி, எமரால்டு

வேதி ஒளிர்தல் (Chemi Luminescence)

வேதி வினையின் விளைவாக நிகழும் ஒளிர்தல் வேதி ஒளிர்தல் எனப்படும். இது ஒளி வேதிவினைக்கு எதிர் செயலாகும். வேதி வினையின் போது கிடைக்கும் விளைபொருள் கிளர்வடைந்து, உயர் ஆற்றல் மட்டத்திற்கு இடம் பெயர்ந்து, பின் இயல்பு ஆற்றல் நிலைக்கு மீளும் போது, ஆற்றல் ஒளியாக உமிழப்படுகிறது. இது அறை வெப்ப நிலையில் நிகழும்.

எடுத்துக்காட்டு

1. மஞ்சள் பாஸ்பரஸ் இருளிலும், ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும் போது ஒளிரும் தன்மை உடையது. ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைவதால் பாஸ்பரஸ் கிளர்வுற்ற நிலையிலுள்ள பாஸ்பரஸ் பெண்டாக்ஸைடைத் தருகிறது. இது தரைமட்ட ஆற்றல் நிலைக்கு மீளும் போது ஒளிர்கிறது.



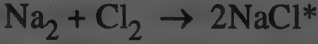
2. கிரிக்னார்டு கரணி காற்றினால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும் போது நீலம் கலந்த பச்சை நிற ஒளியை உமிழும்.

3. ஸ்டிராண்ஷியம் குளோரைடை நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் இருளில் கலக்கும்போது கிடைக்கும் சல்ஃபேட் வீழ்ப்படிவு ($SrSO_4$) ஒளியை உமிழும்.

4. லுமினால் (Luminol) என்பதான 3-அமினோஃப்தாலிக் அசைடு என்ற சேர்மத்தின் காரக் கரைசல். ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து ஒளிர்கிறது.

5. திரவ மெர்க்குரி குறைந்த வெப்ப நிலையில் அணுநிலை ஹைட்ரஜனுடன் வினைப்படும் போது நீல நிறத்துடன் ஒளிர்கிறது. வெப்ப நிலையை அதிகரித்தாலோ, மெர்க்குரி ஆவியைப் பயன்படுத்தினாலோ ஒளிர்வதில்லை.

6. ஆவி நிலையில் கார உலோகங்கள் குறைந்த அழுத்தத்தில் ஹாலஜன் அல்லது கரிம ஹாலைடுகளுடன் வினைப்படும் போது ஒளிர்கின்றன. வினை வழிமுறை வருமாறு :



கிடைக்கும் கிளர்வுற்ற சோடியம் தரைமட்ட நிலைக்கு மீளும் போது ஒளி ஆற்றல் உமிழப்படுகிறது.

பயன்

டெட்ர கிஸ் (டை மெத்தில் அமினோ) எத்திலீன் என்ற பொருள் காற்றில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும்போது நீண்ட நேரம் பச்சையாக ஒளிரும். ஆகவே இருளில் சமிக்ஞை காட்டுவதற்குப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

உயிரொளிர்தல் (Bioluminescence)

இது நொதிகளால் வினை ஊக்கப்பட்ட வேதி ஒளிர் தலாகும். உயிர் பொருட்களின் உடலில் நிகழும் உயிர்வேதிவினையின் விளைவான ஒளிர்தல் என்பதால் உயிரொளிர்தல் எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு

1) மின்மினிப் பூச்சிகளின் பகமை மஞ்சள் நிற ஒளிர் தல். லூசிஃபெரேஸ் என்ற நொதியினால் வினையூக்கப்பட்டு லூசிஃபெரின் என்ற புரதம் காற்றினால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைவதால் ஒளிர் தல் நிகழ்கிறது. இருட்டில் மட்டுமே இது புலனாகிறது.

2) மக்கிய அல்லது அழிந்த தாவரங்கள் சிதையும்போது நுண்ணுயிர்களால் உயிரொளிர்தல் ஏற்படுகிறது.

3) கடல்வாழ் உயிரினங்களில் சிலவும் இத்தகைய ஒளியை உமிழ்கின்றன. (எ.கா.) ஜெல்லி மீன்கள், ஆழ்கடல் மீன்கள்.

வெப்ப ஒளிர்தல் (Thermoluminescence)

சாதாரண வெப்பநிலையில் சில பொருட்களைத் தகுந்த கதிர்வீக்கிற்குட்படுத்தினால், அவை ஆற்றலைத் தங்களுக்குள் சேமித்து வைத்துக் கொள்ளும். பின் இவற்றைச் சூடு செய்தால் சேகரிக்கப்பட்ட ஆற்றல் ஒளியாக உமிழப்படுகிறது.

“அறைவெப்பநிலையில் ஒளியை உறிஞ்சும் சில பொருட்கள் சூடுபடுத்தப்பட்டதும் ஒளிர்வது வெப்ப ஒளிர்தல் எனப்படும்”.

எடுத்துக்காட்டு

ஒளியால் கிளர்வுற்ற ஸ்டிராண்ட்ஷியம் சல்ஃபைடு போன்ற பாஸ்ஃபார்களை மெதுவாகச் சூடுசெய்தால் அவை ஒளிர்கின்றன.

ஒளி உணர்வூட்டுதல் (Photosensitization)

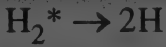
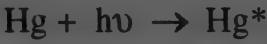
தேவையான அளவு உயர் ஆற்றல் கொண்ட ஒளியைக் கொடுக்கும் போதெல்லாம் ஒளி வேதி வினை நடக்குமென்று நிச்சயமாகக் கூற இயலாது. சில ஒளிவேதி வினைகளில் வினைபடு பொருள் மூலக்கூறுகள் நேரடியாக ஒளியை உறிஞ்சும் திறனற்றவையாக இருக்கும். இத்தகைய வினைப்படுபொருளுடன் ஒளி உறிஞ்சக்கூடிய வேறொரு பொருளைச் சேர்த்தால் அது ஒளியை உறிஞ்சி ஆற்றலை வினைபடு மூலக்கூறுகளுக்கு வழங்கி, வினையைத் தூண்டும்.

“ஒளியை உறிஞ்சி, அதனால் வினையில் தான் ஈடுபடாது, தான் சேர்க்கப்படும் பொருளுக்கு ஒளி ஆற்றலை வழங்கி வினையைத் தூண்டும் பொருள் ஒளி உணர்வூட்டி (Photosensitizer) எனப்படும். இச்செயல் ஒளி உணர்வூட்டல் எனப்படும்”.

எடுத்துக்காட்டு

1. பாதரச ஆவியின் முன்னிலையில் ஹைடிரஜன்

மூலக்கூறு சிதையக் கூடிய வினை ஒளி உணர்வூட்டு வினைக்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும். கணக்கீட்டின்படி 2600 Å கொண்ட புற ஊதாக் கதிர்களே ஹைடிரஜன் மூலக்கூறு சிதைவடைவதற்குப் போதுமானதாகும். ஆனால் ஹைடிரஜன் மூலக்கூறால் இந்தக் கதிர்வீச்சை உறிஞ்ச முடிவதில்லை. இதில் சிறிதளவு பாதரச ஆவி சேர்க்கப்பட்டால் ஹைடிரஜன் சிதைவது நடைபெறுகிறது. இதனைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிப்பிடலாம்.



இங்கு மெர்க்குரி ஒளி உணர்வூட்டியாகச் செயல்படுகிறது. தான் உறிஞ்சும் ஒளி ஆற்றலை H_2 க்கு வழங்கித் தான் மாற்றமடையாது இருக்கும்.

2. ஓசோனின் மீது கட்புலனாகும் ஒளி செலுத்தப்பட்டால் ஓசோன் சிதைவடைவதில்லை. சிறிது குளோரின் முன்னிலையில் ஓசோன் அதிவிரைவாகச் சிதைவடைகிறது.



இந்தக் குளோரின் அணுக்கள் சிக்கலான சங்கிலித் தொடர் வினை வழி முறையில் ஓசோனுடன் வினைபட்டு ஓசோனைச் சிதைக்கின்றன. இவ்வினைக்குப் புரோமினும் உணர்வூட்டியாகப் பயன்படுகிறது.

3. ஒளிச் சேர்க்கை (Photosynthesis)

பசுமையான தாவரங்கள் காற்றிலிருந்து CO_2 வாயுவையும், வேர்மூலம் நீரையும் பெற்று, அவற்றைச் சூரிய ஒளியில் குளோரோஃபில் உதவியுடன் கார்போ ஹைடிரேட்டுக்களாக

மாற்றுகின்றன. இவ்வினை ஒளிச் சேர்க்கை எனப்படும். குளோரோஃபில் சேர்மம் சிவப்பு மற்றும் நீலநிற ஒளியை (5000 – 7000 Å) உறிஞ்சி அவ்வாற்றலை CO_2 மற்றும் H_2O க்கு வழங்குகிறது.



$\text{குளோரோஃபில்}^* + 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 + \text{குளோரோஃபில்}$
இவ்வினையில் குளோரோஃபில் ஒளி உணர்வூட்டியாகச் செயல்படுகிறது.

ஒளிவேதி வினைகளின் வேக இயல் (Kinetics of Photochemistry)

ஓர் ஒளி வேதிவினை நிகழும் விதம், அதன் வினைவழி முறை ஆகியவற்றை அறிய, அவ்வினையின் i) குவாண்டம் விளைச்சல் ii) இணைவுப்படி ஆகிய இரண்டில் ஏதேனும் ஒன்றின் மதிப்பைச் சோதனை மூலம் கண்டறிய வேண்டும். பின் அவ்வினைக்கு ஒரு வினைவழி முறையைக் கூறி, கூறிய வினைவழி முறைக்கான குவாண்டம் விளைச்சல், அல்லது இணைவுப்படி மதிப்பைக் (அறிமுறை மதிப்பு) கணக்கிட வேண்டும். கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பும், சோதனை மூலம் கண்டறிந்த மதிப்பும் ஒத்துப் போனால் நாம் கூறிய வினைவழி முறை சரியானது என அறிந்து கொள்ளலாம்.

பெரும்பாலும், ஒளிவேதிவினையின் வினை வேகச் சமன்பாடு போடன்ஸ்டீனின் மாறா நிலைத் தத்துவத்தின் (Bodenstein's Steady State Principle) அடிப்படையில்தான் வருவிக்கப்படுகிறது. தத்துவம் வருமாறு

“ஓர் இடைநிலைப் பொருள் உருவாதல் வேகம், அது வினைபுரிவதால் குறையும் வேகத்திற்குச் சமமாகும்.”

கணித முறைப்படி,

$$\frac{d[R]}{dt} = 0$$

இங்கு, R என்பது இடைநிலைப் பொருள், இது பெரும்பாலும் தனி உறுப்பாக இருக்கும்.

ஹைட்ரஜனும், புரோமினும் இணைந்து HBr உருவாகும் வினையின் வேகவியல்

ஹைட்ரஜனும், புரோமினும் 4500 – 5500 Å அலை நீளமுள்ள ஒளியை உறிஞ்சி HBr உருவாகும் வினையானது குவாண்டம் வினைச்சல் 1ஐ விட மிகக் குறைவாக உள்ள ஒளி வேதிவினைக்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும்.

முதல்நிலை வினையாக புரோமின் பச்சை நிற ஒளிப்பகுதியில் (4500–5500 Å) ஒளியை உறிஞ்சி, புரோமின் அணுக்களாக மாறுகிறது.

வினைத் தொடக்கம்

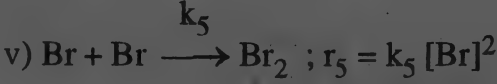
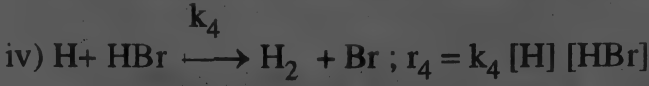
i) $\text{Br}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2\text{Br}$; $r_1 = k_1 I_{\text{abs}}$ இங்கு I_{abs} என்பது உறிஞ்சப்பட்ட ஒளியின் செறிவாகும்.

இரண்டாம் நிலை வினைகள்

ii) $\text{Br} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HBr} + \text{H}$; $r_2 = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2]$

iii) $\text{H} + \text{Br}_2 \xrightarrow{k_3} \text{HBr} + \text{Br}$; $r_3 = k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2]$

(ii) மற்றும் (iii) வினைகள் சங்கிலித் தொடர் பரவதல் வினைகளாகும்.



வினை iv) சங்கிலித் தொடர் தடுத்தல் வினையாகும்
வினை v) சங்கிலித் தொடர் முறிதல் வினையாகும்.

இங்கு $[\text{HBr}]$ மூலக்கூறு (ii) மற்றும் (iii) ஆம் படிகளில் உருவாகிறது. எனினும் (iv) படியில் சிதைகிறது. எனவே HBr உருவாகும் வினைவேகம்,

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] \dots (1)$$

இச்சமன்பாட்டில் காணப்படும் $[\text{Br}]$, $[\text{H}]$ ஆகிய தளியுறுப்புகள் வினை இடைநிலைப் பொருட்களாக உருவாகின்றன. போடன்ஸ்டன் தத்துவப்படி, $[\text{Br}]$ உருவாதல் வேகம் = $[\text{Br}]$ மறைதல் வேகம்.

$$\therefore k_1 I_{\text{abs}} + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] + k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_5 [\text{Br}]^2 \dots (2)$$

இதுபோல ஹைட்ரஜன் தனி உறுப்புக்கு,

$$k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] = k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] + k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] \dots (3)$$

சமன்பாடு 2 மற்றும் 3ஐக் கூட்டினால்

$$k_1 I_{\text{abs}} = k_5 [\text{Br}]^2$$

$$\therefore [\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} I_{\text{abs}}$$

சமன்பாடு 3ல் $[Br]$ மதிப்பைப் பிரதியிட,

$$k_2 [H_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} I_{abs} = [H] \{ k_3 [Br_2] + k_4 [HBr] \}$$

$$[H] = \frac{k_2 [H_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} I_{abs}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} \dots\dots (4)$$

சமன்பாடு 3ஐச் சிறிது மாற்றி அமைத்தால்

$$k_2 [Br] [H_2] - k_4 [H] [HBr] = k_3 [H] [Br_2] \dots\dots (5)$$

சமன்பாடு 1மற்றும் 5ஐ ஒப்பிட்டால்,

$$\frac{d [HBr]}{dt} = 2 k_3 [H] [Br_2] \dots\dots (6)$$

4வது சமன்பாட்டிலிருந்து $[H]$ ன் மதிப்பை 6வது சமன்பாட்டில் ஈடு செய்தால்

$$\frac{d [HBr]}{dt} = \frac{2 k_3 [H] [Br_2] \cdot k_2 [H_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} I_{abs}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]}$$

தொகுதி, பகுதி இரண்டையும் $k_3 [Br_2]$ ஆல் வகுக்க,

$$\frac{d [HBr]}{dt} = \frac{2 k_2 [H_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} I_{abs}}{1 + \frac{k_4 [HBr]}{k_3 [Br_2]}}$$

$$\frac{d [\text{HBr}]}{dt} = \frac{k' [\text{H}_2] \sqrt{I_{\text{abs}}}}{1 + \frac{[\text{HBr}]}{k'' [\text{Br}_2]}} \quad (7)$$

$$\left[k' = 2 k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \quad k'' = \frac{k_3}{k_4} \right]$$

சமன்பாடு 7ன்படி, HBr உருவாகும் வினை வேகம் ஒளியின் செறிவின் வர்க்க மூலத்திற்கு நேர்விதிப்போருத்தத்திலுள்ளது.

$$\text{குவாண்டம் வினைச்சல், } \phi = \frac{d [\text{HBr}]}{dt} / I_{\text{abs}}$$

$$= \frac{k' [\text{H}_2] \sqrt{I_{\text{abs}}}}{1 + \frac{[\text{HBr}]}{k'' [\text{Br}_2]}} / I_{\text{abs}}$$

$$= \frac{k' [\text{H}_2]}{\left\{ 1 + \frac{[\text{HBr}]}{k'' [\text{Br}_2]} \right\} \sqrt{I_{\text{abs}}}}$$

வினை சங்கிலித் தொடராக நிகழ்வதாக வினை வழிமுறையில் காட்டிய போதிலும் வினையின் குவாண்டம் திறன் அறை வெப்பநிலையில் மிகக் குறைவாக (0.01) உள்ளது. இதற்குக் காரணம், k_2



இவ்வினை வெப்பம் கொள்வினையாக உள்ளதால் அறை வெப்ப நிலையில் வினை மிகமிக மெதுவாக நிகழ்கிறது. அதனால் நிலைப்புத் தன்மையற்ற புரோமின் தனி உறுப்புகள் திரும்ப இணைந்து புரோமின் மூலக்கூறைக் கொடுக்கின்றன எனவே குவாண்டம் திறன் மிகக் குறைவாக உள்ளது.

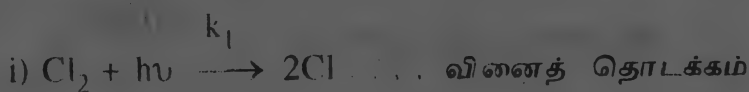
ஹைடிரஜனும். குளோரின்னும் வினைப்படும் வினையின் வேகவியல்

$h\nu$



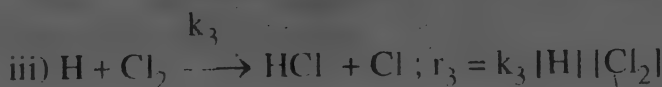
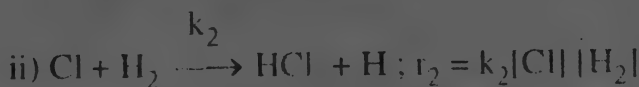
இவ்வினையின் குவாண்டம் திறன் ஆக்ஸிஜனில்லாத சூழலில் மிக அதிகம். $(10)^4$ விருந்து $(10)^6$ வரை) இரண்டாம் நிலை வினைகள் சங்கிலித் தொடராக நிகழ்வதே அதிக குவாண்டம் விளைவிற்குக் காரணம். வினைவழி முறை வருமாறு

முதனிலை வினை

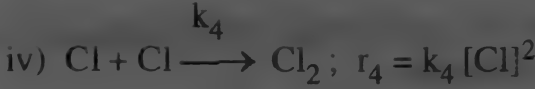


இவ்வினையின் குவாண்டம் விளைச்சல் ஒன்று ($\phi = 1$) வினைவேகம் $r_1 = k_1 I_{\text{abs}}$

இரண்டாம் நிலை வினைகள்



படிகள் (ii) மற்றும் (iii) ஆகியவை தொடர்ச்சியாக முடிவின்றி நிகழ்ந்து உயர் குவாண்டம் விளைச்சலைத் தருகின்றன. இவ்வாறு அடுத்தடுத்து நிகழும் வினைகள் பலவற்றைக் கொண்ட ஒரு வினையே சங்கிலித்தொடர் வினை எனப்படுகிறது. படி (ii) மற்றும் (iii) ல் பெறப்பட்ட H· மற்றும் Cl· ஆகிய தனி உறுப்புகள் சங்கிலி வளர்ப்பான்கள் (Chain Carriers) எனப்படுகின்றன. இந்த சங்கிலித் தொடர் வினை ஹைடிரஜன் மற்றும் குளோரின் ஆகியவை முழுமையாகத் தீரும்வரை தொடர்ந்து நிகழ்கிறது. சங்கிலி முடிவடையும் வகையில் கீழ்க்கண்ட வினை நிகழ்கிறது.



(ii) மற்றும் (iii) ஆம் படிக்களில் HCl உருவாகின்றது.

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2 [\text{Cl}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Cl}_2] \dots\dots (1)$$

இவ்வினையில் ஹைட்ரஜன் மற்றும் குளோரின் தனி உறுப்புகள் இடைநிலைப் பொருட்களாகும். எனவே போடென்ஸ்டின் தத்துவப்படி,

$[\text{Cl}]$ உருவாதல் வேகம் = $[\text{Cl}]$ அழிதல் வேகம்

$$k_1 I_{\text{abs}} + k_3 [\text{H}] [\text{Cl}_2] = k_2 [\text{Cl}] [\text{H}_2] + k_4 [\text{Cl}]^2 \dots\dots (2)$$

இது போல் ஹைட்ரஜன் தனி உறுப்பிற்கு,

$$k_2 [\text{Cl}] [\text{H}_2] = k_3 [\text{H}] [\text{Cl}_2] \dots\dots (3)$$

சமன்பாடுகள் 2 மற்றும் 3 ஐக் கூட்டினால்

$$k_1 I_{\text{abs}} = k_4 [\text{Cl}]^2$$

$$\therefore [\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4} I_{\text{abs}}} \dots\dots (4)$$

சமன்பாடுகள் 1 ஐயும் 3 ஐயும் ஒப்பிட்டால்

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2 k_2 [\text{Cl}] [\text{H}_2] \dots\dots (5)$$

4வது சமன்பாட்டிலிருந்து $[Cl]$ மதிப்பை 5வது சமன்பாட்டில் ஈடு செய்தால்

$$\frac{d[HCl]}{dt} = 2k_2 [H_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} I_{abs}$$

$2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$ க்குப் பதிலாக k' என்ற மாறிலியைப் பிரதியிட

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k' [H_2] \sqrt{I_{abs}}$$

இவ்வினையின் வேகம் உறிஞ்சப்பட்ட ஒளியின் வர்க்க மூலத்துடனும், H_2 வாயுவின் அழுத்தத்துடனும் நேர்விகிதத்திலிருக்கிறது. இது சோதனை மூலம் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது.

குவாண்டம் விளைச்சல், $\phi = \frac{d[HCl]}{dt} / I_{abs}$

$$= \frac{k' [H_2] \sqrt{I_{abs}}}{I_{abs}}$$

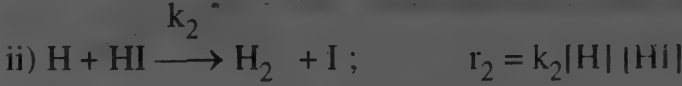
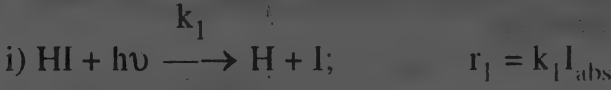
$$= \frac{k' [H_2]}{\sqrt{I_{abs}}}$$

ஹைட்ரஜன் அயோடைடின் ஒளிவேதிச் சிதைவு (Photo Chemical decomposition of Hydrogen iodide)

$h\nu$



வினைவழிமுறை வருமாறு



(குறிப்பு: முதல்படியில் உண்டாகும் I ம் HI ம் வினைபுரிய அதிக அளவு ஆற்றல் தேவை. அதாவது $\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}$ என்ற வினை அதிக அளவு வெப்பம் கொள்வினையாகும். எனவே இவ்வினை அறை வெப்பநிலையில் நிகழ முடியாது)

மேற்கண்ட வினைவழிமுறையில் HI முதலிரண்டு படிகளில் சிதைவடைகிறது. எனவே HI ன் சிதைவு வேகம்,

$$-\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_1 I_{\text{abs}} + k_2 [\text{H}] [\text{HI}] \quad \dots (1)$$

போடன்ஸ்மன் கொள்கைப்படி,

[H] ன் உருவாதல் வேகம் = [H] அழிதல் வேகம்

$$k_1 I_{\text{abs}} = k_2 [\text{H}] [\text{HI}] \quad \dots (2)$$

$k_2 [\text{H}] [\text{HI}]$ மதிப்பைச் சமன்பாடு 1 ல் ஈடுசெய்ய,

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{HI}]}{dt} &= k_1 I_{\text{abs}} + k_1 I_{\text{abs}} \\ &= 2 k_1 I_{\text{abs}} \end{aligned}$$

எனவே HI ன் சிதைத்தல் வேகம் உறிஞ்சப்பட்ட ஒளியின் செறிவுடன் நேர்விகிதத்திலிருக்கும், இது சோதனை மூலம் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது.

$$\text{குவாண்டம் விளைச்சல், } \Phi = \frac{d[\text{HI}]}{dt} / I_{\text{abs}}$$

$$= \frac{2 k_1 I_{\text{abs}}}{I_{\text{abs}}} = 2k_1$$

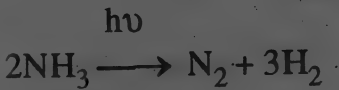
இவ்வினையின் குவாண்டம் விளைச்சல் 2ஆகும். இது சோதனை மூலம் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது.

HI ஐப் போலவே HBr ஒளிவேதிச் சிதைவிற்குட்படுகிறது.

ஒளியால் அம்மோனியா சிதைத்தல் (Photolysis of NH_3)

அம்மோனியா 2000 \AA அலைநீளம் கொண்ட ஒளியை உறிஞ்சி சிதைவடைகிறது. இவ்வினைக்கான குவாண்டம் விளைச்சல் 20°C ல் 0.15 மற்றும் 200°C ல் 0.5 மோல்/ஐன்ஸ்டீன்

வினையைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

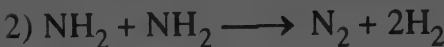


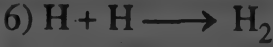
வினைவழி முறை

முதல் நிலை வினை



இரண்டாம் நிலை வினைகள்





முதல்நிலை வினை மிக அதிக அளவு மீளும் தன்மை வாய்ந்தது. எனவே உண்டான H மற்றும் NH_2 தனி உறுப்புகள் திரும்பவும் வினைப்பட்டு NH_3 ஐக் கொடுப்பதாலும், சமன்பாடு 3 மற்றும் 5ன் காரணமாகவும் அம்மோனியா சிதைவடையும் வினையின் குவாண்டம் திறன் 1ஐவிட மிகக் குறைவாக உள்ளது.

ஆர்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களின் ஒளிச் சிதைவு

ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களின் ஒளிச்சிதைவு அலைநீளங்கள் சுமார் 3000 \AA க்கு அருகாமையில் ஒளி உறிஞ்சப்படுவதால் நிகழ்கிறது. தொடர்பற்ற உறிஞ்சு நிரல்கள் கிடைக்கின்றன. பின்னர் நிரல் முற்பிரிகைப் பகுதியைக் கடந்து ஒரு தொடர்பைத் தருகிறது. தொடர்ச்சியாக ஒளி உறிஞ்சப்படும் இப்பகுதியே கார்பனைல் தொகுதிக்கு உரித்தான பகுதியாகும். C - O பிணைப்பு பிளக்கப்படுவதில்லை. இவ்வாறு முடிவு செய்ததற்கான காரணம் ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்கள் ஆகியவை ஒளிச்சிதைவுக்கு உள்ளாகும்போது ஆக்ஸிஜன் ஏதும் இருப்பது கண்டுபிடிக்கப்படுவதில்லை. இதைத்தவிர 3000 \AA ஒளியாற்றலுக்கு ஈடான வெப்ப ஆற்றல் 95கி கலோரி/மோல் ஆகும். இது இரட்டைப் பிணைப்பைப் பிளக்கப் போதுமானதில்லை. ஆனால் உண்மையில் பிரிகை நிகழ்கிறது. ஏனெனில் அசெட்டால் டிஹைடு மற்றும் அசிட்டோன் ஆகியவற்றின் ஆவிகளை ஒளியில் காட்டினால் தனி உறுப்புகள் உருவாகின்றன. ஒளியைக் கார்பனைல் தொகுதி உறிஞ்சிய போதிலும், உறிஞ்சப்பட்ட ஆற்றலை அத்தொகுதி தனக்கு அருகாமையிலுள்ள C - C பிணைப்பிற்குத் தந்து விடுகிறது என இதிலிருந்து நாம் முடிவு செய்கிறோம்.

அசெட்டால்டிஹைடன் ஒளிச்சிதைவு

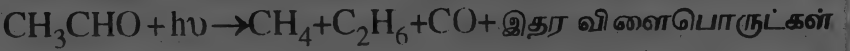
அசெட்டால்டிஹைடன் ஒளிச்சிதைவினை ஆராய்வதற்கு முன் கீழ்க்கண்டவற்றைக் கவனத்தில் கொள்ள வேண்டும்.

1. இவ்வினையின் குவாண்டம் திறன் வெப்பநிலையைப் பொருத்திருக்கிறது. குறைந்த வெப்பநிலையில் குவாண்டம் திறன் 0.5 மற்றும் 309°C ல் குவாண்டம் திறன் 300

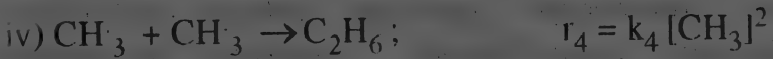
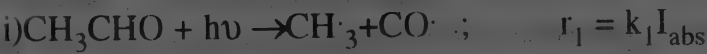
2. ஒளியின் செறிவு குறையும்போது (அதிர்வெண் குறையும் போது) வினையின் குவாண்டம் திறன் அதிகரிக்கிறது.

3. 3130 Å அலைநீளமுள்ள ஒளியினால் அறை வெப்ப நிலையில் இவ்வினை நிகழும்போது, குறைந்த அழுத்தம் குவாண்டம் திறனை அதிகரிக்கிறது.

4. 2500–3100 Å அலைநீளமுள்ள ஒளியினால் இவ்வினை நிகழும்போது கிடைக்கும் முக்கிய விளைபொருட்கள் மீத்தேன், ஈதேன், கார்பன் மோனாக்சைடு ஆகியனவாகும்.



இவ்வினையின் வினைவழிமுறை வருமாறு :



மேற்கண்ட வினைவழி முறையியல் CO, iii) வது படி வினையில் உருவாகிறது.

$$\therefore \frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3\text{CO}\cdot] \quad \dots (1)$$

$[\text{CH}_3\text{CO}\cdot]$ தனிஉறுப்பு படி (ii) ல் உருவாகிறது. (iii) ல் வினைப்படுகிறது.

$$k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{CH}_3\cdot] = k_3 [\text{CH}_3\text{CO}\cdot] \quad \dots (2)$$

$[\text{CH}_3\cdot]$ தனி உறுப்பு படி (i) மற்றும் (iii) ல் உருவாகிறது. (ii) மற்றும் (iv) வது படிகளில் வினையுறுகின்றன.

$$k_1 I_{\text{abs}} + k_3 [\text{CH}_3\text{CO}\cdot] = k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{CH}_3\cdot] + k_4 [\text{CH}_3\cdot]^2 \quad \dots (3)$$

சமன்பாடு 2ஐயும் 3ஐயும் கூட்ட

$$k_1 I_{\text{abs}} = k_4 [\text{CH}_3\cdot]^2$$

$$[\text{CH}_3\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} I_{\text{abs}}$$

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3\text{CO}\cdot]$$

$$= k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{CH}_3\cdot]$$

$$= k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}] \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} I_{\text{abs}}$$

$$= k [\text{CH}_3\text{CHO}] \sqrt{I_{\text{abs}}}$$

$$\left[K = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \right]$$

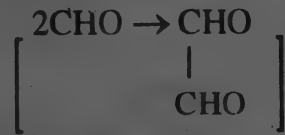
$$\text{குவாண்டம் விளைச்சல், } \Phi = \frac{d[\text{CO}]}{dt} \bigg/ I_{\text{abs}} = \frac{k_3[\text{CH}_3\text{CHO}] \sqrt{I_{\text{abs}}}}{I_{\text{abs}}} \\ = \frac{k[\text{CH}_3\text{CHO}]}{\sqrt{I_{\text{abs}}}} \quad \dots (4)$$

1. சமன்பாடு 4லிருந்து CH_3CHO ன் ஒளிச்சிதைவு, ஒளிச் செறிவின் வர்க்க மூலத்துடன் எதிர் விகிதப் பொருத்தத்திலுள்ளது. எனவே ஒளியின் அதிர்வெண் குறைந்தால் Φ அதிகரிக்கும்.

2. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CHO}$ என்ற சங்கிலித் தொடரைக் கொண்டு செல்லும் படியில் கிளர்வு கொள் ஆற்றல் அதிகமாக (10 k.cal) உள்ளது. எனவே அறை வெப்பநிலையில் Φ குறைவாக உள்ளது.

3. 3130 \AA° அலைநீளமுள்ள ஒளியை உட்கொண்டு நிகழும், முதல் நிலை வினையில் உண்டாகும் CHO தனியுறுப்பு, சிதைவதற்குத் தேவையான ஆற்றலைப் பெற்றிருப்பதில்லை. எனவே அதிக அழுத்தத்தில் இத் தனி உறுப்புகள் இணைந்து

கிளையாக்ஸாலைக் கொடுக்கிறது.



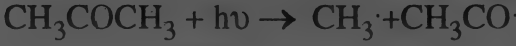
எனவே CO ன் விளைச்சல் குறைவாக உள்ளது. எனினும் குறைந்த அழுத்தத்தில் இத்தனியுறுப்புகள் மெதுவாக வினைக்கலத்தின் சுவர்களை நோக்கி நகர்ந்து சென்று சிதைந்து கார்பன் மோனாக்ஸைடாக மாறுகிறது. இதன் காரணமாகக் குறைந்த அழுத்தத்தில் குவாண்டம் விளைச்சல் அதிகமாக உள்ளது.

அசிட்டோனின் ஒளி வேதிச் சிதைவு

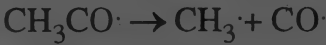
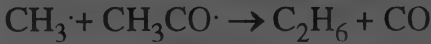
அசிட்டோன் ஆவி ஒளியால் சிதைக்கப்படும் போது, CO , C_2H_6 சிறிதளவு மீதேன், மற்றும் குறிப்பிடத் தக்க அளவு டைஅசிட்டைல் ஆகியவை கிடைக்கின்றன. இவ்வினைகள் தனி

உறுப்புகள் மூலம் நிகழ்கின்றன. வினைவழிமுறை வருமாறு:

முதல்நிலை வினை



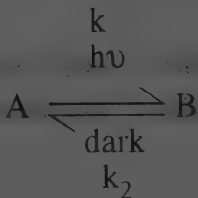
இரண்டாம் நிலை வினைகள் பல இருக்கக்கூடும். ஆனால் மேலே தரப்பட்ட வினைபொருட்களை விளக்கும் வண்ணம் உள்ள ஒரு சில இரண்டாம் நிலை வினைகளே கீழே தரப்பட்டுள்ளன.



இங்கு சங்கிலித் தொடர் வினைவழி முறை இல்லை. எனவே குவாண்டம் வினைச்சல் ஒன்று என்ற அளவிலேயே உள்ளது

ஒளிவேதிச் சமநிலை (Photo Chemical Equilibrium)

சில வினைகளில் ஒளிவேதிவினையைத் தொடர்ந்து எதிர்த்திசையில் வெப்ப வினை நிகழலாம். ஒளிவேதிவினையின் வேகம் உறிஞ்சப்படுகின்ற ஒளியின் செறிவுடன் நேர்விகிதத் தொடர்பைப் பெறும். வெப்ப வினையின் வேகம் ஒளிவேதிவினையின் வினைபொருளின் அடர்வுக்கு நேர் விகிதத் தொடர்பைப் பெறும்.



இவ்வினையின் வேகம்,

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 I_{\text{abs}} - k_2 [B]$$

இங்கு k_1 ஒளிவேதிவினையின் வினைவேகமாறிலி.

k_2 வெப்ப வினைக்கான வினைவேக மாறிலி.

$[I_{\text{abs}}]$ உறிஞ்சப்பட்ட ஒளியின் செறிவு

$[B]$ வினைபொருளின் அடர்வு

இவ்வமைப்பு சமநிலையை அடையும்போது, முன் வினையின் வேகம், பின் வினையின் வேகத்திற்குச் சமம்.

$$\therefore k_1 I_{\text{abs}} = k_2 [B]$$

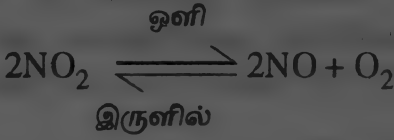
$$[B] = \frac{k_1 I_{\text{abs}}}{k_2}$$

சமநிலையில் கிடைக்கின்ற வினைபொருளின் அடர்வு, உறிஞ்சப்படுகின்ற ஒளியின் செறிவிற்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும். இந்தச் சமநிலை ஒளிவேதிச் சமநிலை எனப்படும்.

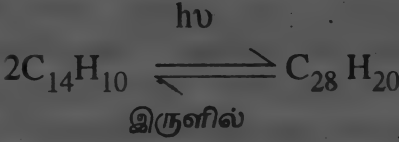
“குறைந்த பட்சம் ஒரு வினையாவது ஒளிவேதி வினையாக உள்ள, எதிரெதிர் திசைகளில் நிகழும் இரு வினைகளின் வேகங்கள் சமமாக இருக்கக்கூடிய நிலை ஒளிவேதிச் சமநிலை எனப்படும்”.

முன்வினை ஒளிவேதி வினையாகவும், பின் வினை வெப்ப வினையாகவும் உள்ள ஒளிவேதிச் சமநிலைக்கு எடுத்துக்காட்டு :

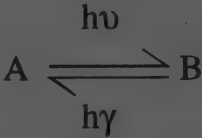
1. 3700 Å ஒளிபடும்படி NO₂ வாயுவை வைத்தால் சிதைந்து O₂ ஐயும் NO ஐயும் தருகிறது.



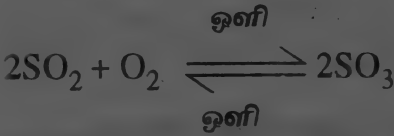
2. ஆந்தரஃன் டைமராதல் வினை



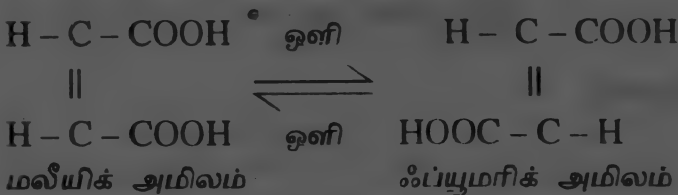
சில சமயம் பின் வினையும் ஒளிவேதி வினையாக இருக்கலாம்.



எ.கா: i) சல்ஃபர் டிரை ஆக்ஸைடு உருவாதல் வினை.

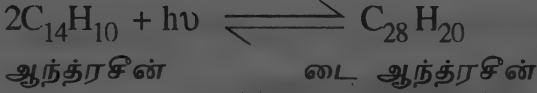


2. மெலீயீக் அமிலம், ஃப்யூமரிக் அமிலமாக ஐசோமராதல்

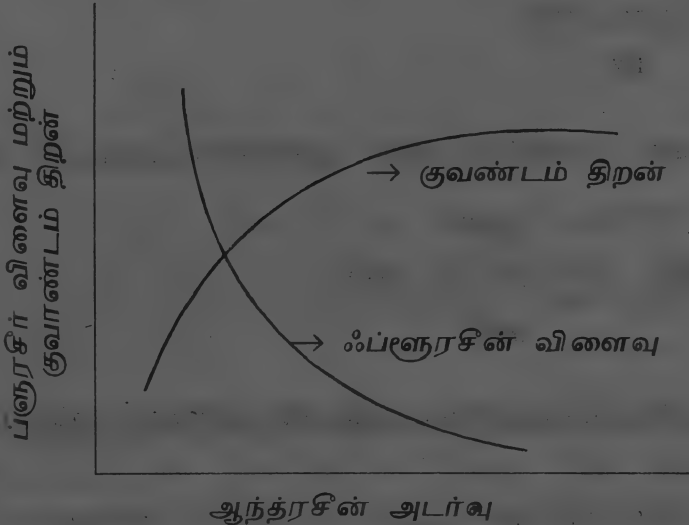


ஆந்த்ரசீன் பலபடியாதல் (Polymerisation of Anthracene)

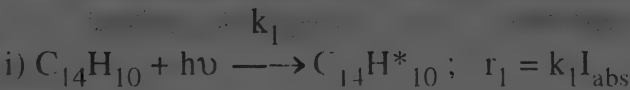
பென்சீன், டொலுவின் அல்லது ஏதாவது ஒரு கரிமக் கரைப்பானில் கரைத்த ஆந்த்ரசீனை புற ஊதாக் கதிர்கள் படும்படி திறந்து வைத்திருந்தால் டை-ஆந்த்ரசீனாக மாறுகிறது.

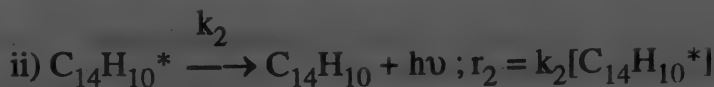


வரைகோடு 1, ஆந்த்ரசீனின் அடர்வுக்கும், குவாண்டம் திறனுக்கும் உள்ள தொடர்பைக் காட்டுகிறது. வரைகோடு 2, ஆந்த்ரசீனின் அடர்வுக்கும், ஃப்ளூரசின் விளைவுக்குமுள்ள தொடர்பைக் காட்டுகிறது. அடர்வு குறைவாக இருக்கும் போது குவாண்டம் திறன் குறைவாக உள்ளது. ஆனால் ஃப்ளூரசின் விளைவு அதிகமாக உள்ளது. அடர்வு அதிகரிப்பதற்கேற்ப குவாண்டம் திறன் அதிகரிப்பதும், ஃப்ளூரசின் விளைவு குறைவதும் தெளிவாகிறது.

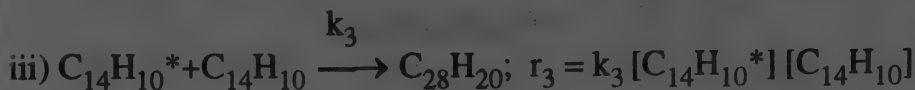


வினைவழிமுறை





அடர்வு குறைவாக உள்ளபோது நிகழும் ஃப்ளூரின் வினைவு



டை - ஆந்த்ரசின் உருவாகும் வினையின் வேகம்,

$$\frac{d [C_{28}H_{20}]}{dt} = k_3 [C_{14}H_{10}^*] [C_{14}H_{10}]$$

போடன்ஸ்மன் தத்துவப்படி,

$$\begin{aligned} k_1 I_{\text{abs}} &= k_3 [C_{14}H_{10}^*] [C_{14}H_{10}] + k_2 [C_{14}H_{10}^*] \\ &= [C_{14}H_{10}^*] \{k_2 + k_3 [C_{14}H_{10}]\} \end{aligned}$$

$$[C_{14}H_{10}^*] = \frac{k_1 I_{\text{abs}}}{k_2 + k_3 [C_{14}H_{10}]}$$

சமன்பாடு 1ல் கிளர்வுற்ற ஆந்த்ரசினின் அடர்வு மதிப்பைப் பிரதியிட

$$\begin{aligned} \frac{d [C_{28}H_{20}]}{dt} &= \frac{k_3 [C_{14}H_{10}] k_1 I_{\text{abs}}}{k_2 + k_3 [C_{14}H_{10}]} \\ &= \frac{k_1 I_{\text{abs}} [C_{14}H_{10}]}{\frac{k_2}{k_3} + [C_{14}H_{10}]} \end{aligned}$$

$$\text{குவாண்டம் விளைச்சல் } \Phi = \frac{\text{வினைவேகம்}}{I_{\text{abs}}}$$

$$= \frac{k_1 I_{\text{abs}} [C_{14}H_{10}]}{\left\{ \frac{k_2}{k_3} + [C_{14}H_{10}] \right\} I_{\text{abs}}}$$

$$= \frac{k_1 [C_{14}H_{10}]}{\frac{k_2}{k_3} + [C_{14}H_{10}]}$$

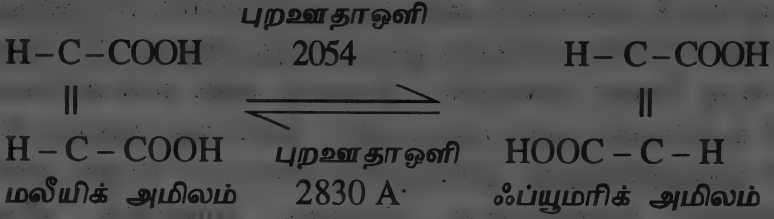
இச்சமன்பாட்டிலிருந்து, வினையின் குவாண்டம் விளைச்சல் ஆந்தர்சீனின் அடர்வைப் பொருத்துள்ளது என்பது தெளிவாகிறது. அடர்வு அதிகரிப்பதற்கு ஏற்பக் குவாண்டம் விளைச்சல் அதிகரிக்கிறது.

உயர் அடர்வு நிலையில் k_2 / k_3 மதிப்பு, ஆந்தர்சீனின் அடர்வுடன் ஒப்பிடுகையில் புறக்கணிக்கத் தக்கது. எனவே $\Phi = k_1$ இதுதான் குவாண்டம் விளைச்சலில் கிடைக்கக்கூடிய உச்ச மதிப்பாகும். இம்மாற்றத்தின் குவாண்டம் திறன் 1 ஐவிடக் குறைவாக இருப்பதற்குக் காரணம், வினை (ii) ஆகும். இவ்வினை காரணமாகக் கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள் ஆற்றலை இழந்து திரும்பவும் வினைபொருளாக மாறி விடுகின்றன.

மலீயிக் அமிலச் சேர்மம் ஃப்யூமரிக் அமிலமாக ஐசோமராதல்

வார்பர்க் (Warburg) என்பார் மலீயிக் அமிலச் சேர்மம் ஃப்யூமரிக் அமிலமாக ஒளி ஆற்றலால் மாறுவதை ஆராய்ந்தார். மலீயிக் அமிலத்தின் நீர்க்கரைசலை 2500 \AA அலைநீளம் கொண்ட ஒளி படும்படி திறந்து வைத்தால் ஃப்யூமரிக் அமிலமாக மாறுகிறது. இம்மாற்றத்தின் குவாண்டம் திறன் மிகக் குறைவு. ஏனெனில் ஃப்யூமரிக் அமிலம் ஒளி ஆற்றலால் மீண்டும் மலீயிக் அமிலமாக மாறிவிடுகிறது. அதாவது முன்வினை, பின்வினை இரண்டுமே

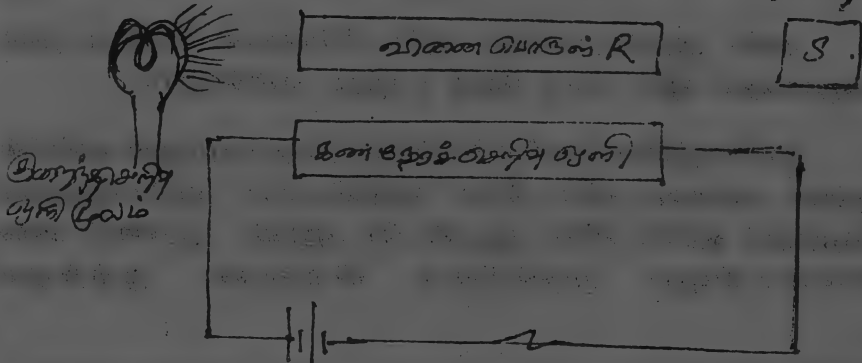
ஒளிவேதி வினைகள், இறுதியில் அமைப்பு ஒளி வேதிச் சமநிலையை அடைகிறது.



கணநேரச் செறிவு ஒளி வேதிச் சிதைவு (Flash Photolysis)

கிளர்வுற்ற நிலையிலுள்ள துகள்களின் அல்லது தனி உறுப்புகளின் நிற நிரல்களையும் (Spectra) அவற்றின் சிதைவு வேகவியலையும் ஆராய, கணநேர செறிவு ஒளி வேதிசிதைவு முறை பயன்படுகிறது. ஒளிவேதி வினையில் உண்டாகும் இடைநிலைத் துகள்கள் வினைத்திறன் கொண்டவை; ஆனால் நிலைப்புத் தன்மை அற்றவை. எனவே வினைக் கரணியில் மிகச் சிறிதளவே காணப்படும் இவற்றைச் சாதாரண நிற நிரல்மானி (Spectrometer) கொண்டு, கண்டுபிடிப்பதும், அவற்றின் வேகவியலை ஆராய்வதும் கடினம். தனி உறுப்புகளை அதிக அளவு உண்டாக்கவும், அவற்றை அளவிடவும் நாரிஷ், தர்ஷ், பார்டர், (Norris, Thursh Parter) ஆகியோரால் 1953ம் ஆண்டு கணநேரச்செறிவு ஒளிவேதிச் சிதைவு முறை கண்டு பிடிக்கப்பட்டது. ஒளிவேதி வினையின் வேகம் ஒளியின் செறிவுடன் நேர் விகிதப் பொருத்தத்திலிருப்பதால், வினைப்பொருளைச் சில வினாடிகள் மிக அதிக அளவு செறிவுள்ள ஒளிபடும்படி வைத்தால் அதிக எண்ணிக்கையில் தனி உறுப்புகள் தோன்றும்.

அண்டிதல்
மேனி



R என்ற நீண்ட உருளை வடிவக் குழாயில் வினைக் கலவை எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இக்குழாயின் சுவர்கள் ஒளி புகவிடும் தன்மை வாய்ந்தவையாக இருத்தல் வேண்டும். இவ்வினைக் கலவையில் அதிக ஆற்றல் கொண்ட [10^5 ஒளித்துகள்] கனநேரச் செறிவு ஒளி மிகக் குறைந்த நேரத்திற்குப் [10^{-5} வினாடி] படும்படி செய்ய வேண்டும். இதனால் அதிக எண்ணிக்கையில் தனி உறுப்புகள் உண்டாக்கப்படும். இப்போது குறைந்த செறிவு ஒளி மூலத்திலிருந்து, ஒளிக்கற்றை கனநேரச் செறிவு ஒளியின் திசைக்குச் செங்குத்தாக, செலுத்த வேண்டும். வினைக் கலவையிலிருந்து வெளியேறும் ஒளியின் செறிவை நிற நிரல் மானி கொண்டு கணக்கிட வேண்டும். இதிலிருந்து உறிஞ்சப்படுகின்ற ஒளியின் செறிவைக் கணக்கிடலாம். இம்முறை மூலம் NH_2 , ClO மற்றும் CH_3 உறுப்புகளின் உறிஞ்சு நிரல் கண்டு அறியப்பட்டுள்ளது.

கதிர்வீச்சு வேதியியல் (Radiation Chemistry)

ஒளிவேதிவினைகளில் குறைந்த அதிர்வெண் (ஆற்றல்) உடைய ஒளிக்கதிர்கள் உறிஞ்சப்படுவதால் வேதிமாற்றம் நிகழ்கிறது. இதற்குப் பொதுவாகக் கண்ணுக்குப் புலனாகும் அல்லது புற ஊதாப் பகுதியிலுள்ள ஒளிக்கதிர்கள் மட்டுமே பயன்படுகின்றன.

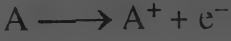
மாறாக, கதிர்வீச்சு வேதியியலில் அதிக அதிர்வெண் (ஆற்றல்) கொண்ட ஒளிக் கதிர்களான நியூட்ரான் கதிர்வீச்சு, எலக்ட்ரான் கதிர்வீச்சு, நேர்மின்னேற்றம் பெற்ற துகள்களைக் கொண்ட கதிர்வீச்சு (புரோட்டான், α துகள், பாஸிட்ரான்) X-கதிர்வீச்சு, γ -கதிர்வீச்சு போன்றவை வேதி மாற்றங்களை நிகழ்த்தப் பயன்படுகின்றன.

அதிக ஆற்றல் வாய்ந்த கதிர் வீச்சினால் வேதி மாற்றம் நிகழ்வதைக் கதிர் வீச்சு வேதி மாற்றம் என்கிறோம்.

ஒளிவேதிவினைகளில் வேதிமாற்றத்தை நிகழ்த்தும் ஒளியின் ஆற்றல் குறைவு. கதிர் வீச்சு வேதியியலில் வேதிமாற்றத்தை நிகழ்த்தும் கதிர்வீச்சின் ஆற்றல் மிக அதிகம். இரண்டு வகை வினைகளிலும் முதல் நிலை வினைகள் முற்றிலும்

மாறுபடுகின்றன. ஒளிவேதி வினைகளில் பெரும்பாலும் தனி உறுப்புகளே முதல் நிலை வினையில் தோன்றும். கதிர்வீச்சு வேதிவினைகளில் பெரும்பாலும் அயனினகளே தோன்றுகின்றன.

கதிர்வீச்சு வேதியியலில் நிகழும் மாற்றத்தைக் கீழ்க்கண்டவாறு பொதுவாக விளக்கலாம்.



முதல்நிலை மாற்றம்



இரண்டாம் நிலை மாற்றம்.

கிளர்வுற்ற மூலக்கூறு உருவாதல்.



இரண்டாம் நிலை மாற்றம் வேறு

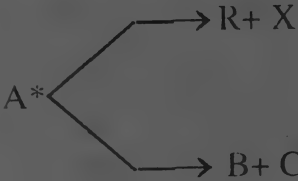
மூலக்கூறுகள் e^- ஐப் பெற்றுக்

கொள்கின்றன.



இரண்டாம் நிலை மாற்றம்.

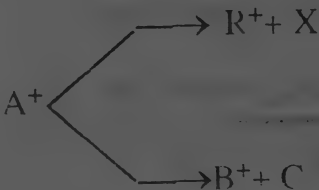
வினை மூலக்கூறு கிளர்வுறல்.



தனி உறுப்பாகவும், X ஆகவும் சிதைதல்.

சிறிய மூலக்கூறுகளாகச் சிதைதல்

இடைநிலைப் பொருளாக உண்டான A^+ கீழ்க்கண்டவாறும் சிதையலாம்.



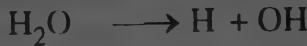
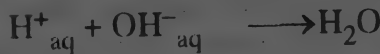
நீரின் கதிர்வீச்சு வேதிச் சிதைவு (Radiolysis of Water)

நீரின் மீது அதிக ஆற்றல் கொண்ட கதிர்வீச்சு படும்படி செய்தால் நீர் ஆக்ஸிஜனாகவும் ஹைட்ரஜனாகவும் சிதைவடைகிறது.

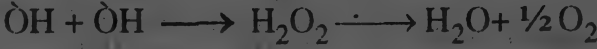
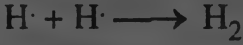


நீரில் சிறிதளவு ஆக்ஸிஜன் கரைந்திருப்பின் X - கதிர், γ - கதிர், β - கதிர்வீச்சைச் செலுத்தும்போது H_2O_2 உருவாவதைக் கணிசமான அளவு உயர்த்துகிறது. எனவே வினையின் வேகமும் அதிகரிக்கிறது. α - கதிர்வீச்சினால் நீரைச் சிதைக்கும்போது ஆக்ஸிஜன் கரைந்திருப்பது வினையை எந்த விதத்திலும் பாதிப்பதில்லை.

வினைவழி முறை



இவ்வினையினால் உண்டான தனி உறுப்புகள் பின்வருமாறு இணையலாம்.



தீர்வு செய்யப்பட்ட கணக்குகள்

1. 10 செ.மீ நீளமுள்ள, 0.05 M செறிவுள்ள ஓர் ஒளி உறிஞ்சும் பொருளின் கரைசல் வழியே செலுத்தப்பட்ட ஒற்றை நிற ஒளிக்கற்றையின் செறிவு $\frac{1}{4}$ ஆகக் குறைகிறது. கரைசலின் உறிஞ்சு குணகத்தின் மதிப்பையும், மோலார் அழிவு எண்ணையும் கணக்கிடுக.

தீர்வு

லாம்பர்ட் - - பீர் விதிப்படி,

$$\ln \frac{I}{I_0} = -K'CX$$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{4}$$

K' - மோலார் உறிஞ்சுதல் குணகம் = ?

C - கரைசலின் செறிவு 0.05 மோல்/டெ.மீ³

X - கரைசலின் தடிமன் 10 செ.மீ = 0.1 மீ

$$\ln \frac{1}{4} = -K' \times 0.05 \times 0.1$$

$$-2.303 \times 0.6021 = -K' \times 0.05 \times 0.1$$

$$K' = \frac{2.303 \times 0.6021}{0.05 \times 0.1} = 277.33 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ m}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{மோலார் அழிவு எண் } a' &= \frac{K'}{2.303} = \frac{277.33}{2.303} \\ &= 120.42 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

2. 8000 Å அலைநீளமுள்ள கதிர்வீச்சுகளின் i) ஓர் ஒளித்துகள் (ஒரு குவாண்டம்) ii) ஓர் ஜன்ஸ்டன் உடன் இணைந்த ஆற்றலைக் கணக்கிடுக.

$$h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ எர்க் - செக}$$

$$C = 3 \times 10^{10} \text{ செமீ.செக}^{-1}$$

$$\text{ஓர் ஒளித்துகளின் ஆற்றல்} = \frac{hc}{\lambda}$$

$$= \frac{6.62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{8000 \times 10^{-8}}$$

$$= 2.4825 \times 10^{-12} \text{ எர்க்குகள்}$$

$$\text{ஓர் ஜன்ஸ்டன் ஆற்றல்} = \frac{Nhc}{\lambda}$$

$$= 6.02 \times 10^{23} \times 2.4825 \times 10^{-12}$$

$$= 1.4945 \times 10^{12} \text{ எர்க்குகள்}$$

3. பொருள் A ஐ 20 நிமிடங்கள் 4 வினாடிகளுக்கு ஒளிபடும்படி வைத்திருந்தால் 0.02 மோல் வினைப்படுகிறது. அதே நேரத்தில் வினாடிக்கு 2×10^6 ஒளித்துகள்களை உறிஞ்சுகிறது. வினையின் குவாண்டம் விளைச்சலைக் கணக்கிடுக.

வினைப்படும் A மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை = $0.02 \times 6.02 \times 10^{23}$

ஒரு வினாடியில் உறிஞ்சப்பட்ட ஒளித் துகள்கள் = 2×10^6

20 நிமிடம் 4 வினாடிகளில் உறிஞ்சப்பட்ட ஒளித்துகள்கள்
= $2 \times 10^6 \times 1204$

வினைப்பட்ட மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை
குவாண்டம்தான் = உட்கொள்ளப்பட்ட குவாண்டங்களின் எண்ணிக்கை

$$= \frac{0.02 \times 6.02 \times 10^{23}}{2 \times 10^6 \times 1204}$$

$$= 4.99 \times 10^{11}$$

4. 5000 Å அலைநீளமுள்ள ஒளிபடும்படி வைக்கப்பட்ட பொருளில் 1×10^{-4} மோல் சிதைவடைகிறது. 'அவ்வினையின் குவாண்டம் விளைச்சல் 10 என்றால் உறிஞ்சப்பட்ட ஒளித்துகள்கள் எண்ணிக்கைக் கணக்கிடுக.

$$\text{குவாண்டம் விளைச்சல்} = 10$$

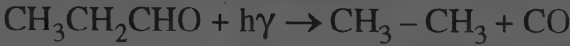
$$\begin{aligned} \text{சிதைவடைந்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை} &= 1 \times 10^{-4} \times 6.02 \times 10^{23} \\ &= 6.02 \times 10^{19} \end{aligned}$$

$$\phi = \frac{\text{சிதைவடைந்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை}}{\text{உட்கொள்ளப்பட்ட ஃபோட்டான்களின் எண்ணிக்கை}}$$

$$10 = \frac{6.02 \times 10^{19}}{x}$$

$$x = \frac{6.02 \times 10^{19}}{10} = 6.02 \times 10^{18}$$

5. 3020 Å அலைநீளமுள்ள ஒளியினால் புரொப்பனால்டிஹைடு CO ஆகச் சிதைவடையும் வினையின் குவாண்டம் விளைச்சல் 0.54 கொடுக்கப்பட்ட கால இடைவெளியில் உட்கொள்ளப்பட்ட ஆற்றலினாலு 15000 எர்க்மோல். அதே நேரத்தில் உண்டான COன் மோல்களின் எண்ணிக்கையைக் கணக்கிடுக.



தீர்வு

$$\text{ஒரு ஜன்ஸ்டன்} = \frac{1.196 \times 10^{16}}{\lambda} \text{ எர்க்மோல்}$$

$$= \frac{1.196 \times 10^{16}}{3020 \times 10^{-8}} \text{ எர்க்மோல்}$$

$$15000 \text{ எர்க்மோல் ஆற்றல்} = \frac{15000 \times 3020 \times 10^{-8}}{1.196 \times 10^{16}} \text{ ஜன்ஸ்டன்கள்}$$

$$= 3.78 \times 10^{-17} \text{ ஜன்ஸ்டன்கள்}$$

$$\phi = \frac{\text{உருவான CO ன் மோல்களின் எண்ணிக்கை}}{\text{உட்கொள்ளப்பட்ட ஜன்ஸ்டன்களின் எண்ணிக்கை}}$$

$$0.54 = \frac{x}{3.78 \times 10^{-17}}$$

$$\text{or } x = 0.54 \times 3.78 \times 10^{-17} \text{ மோல்கள்}$$

$$= 2.04 \times 10^{-17} \text{ மோல்கள்}$$

6. 253 nM அலைநீளமுள்ள கதிர்வீச்சு சினால் HI மூலக்கூறு 1000 கலோரி கதிர்வீச்சு ஆற்றலுக்கு 1.85×10^{-2} மோல் என்ற விகிதத்தில் சிதைவடைகிறது. வினையின் குவாண்டம் விளைச்சலைக் கணக்கிடுக

$$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js;}$$

$$N_A = 6.023 \times 10^{23}$$

$$C = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$\text{படுகதிரின் அலைநீளம்} = 253 \text{ nM}$$

$$= 2.53 \times 10^{-7} \text{ M}$$

1000 கலோரி, அதாவது $4.184 \times 1000 \text{ J}$ ஆற்றலினால் சிதைவடையும் HI மோல்களின் எண்ணிக்கை 1.85×10^{-2}

$$\text{படுகதிரின் 1 ஐன்ஸ்டீனின் ஆற்றல்} = \frac{Nhc}{\lambda}$$

$$= \frac{6.023 \times 10^{23} \times 6.62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{2.53 \times 10^{-7}}$$

$$\doteq 4.728 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$4.184 \text{ J ஆற்றலிலுள்ள ஜன்ஸ்டன்களின் எண்ணிக்கை} = \frac{4.184}{4.728 \times 10^5}$$

$$= 0.00885$$

$$\phi = \frac{\text{சிதைவடையும் மோல்களின் எண்ணிக்கை}}{\text{உட்கொள்ளப்பட்ட ஜன்ஸ்டன்களின் எண்ணிக்கை}}$$

$$= \frac{1.85 \times 10^{-2}}{0.00885}$$

$$= 2.09$$

$$\text{குவாண்டம் விளைச்சல்} = 2.09$$

5 மின்னியக்க விசை Electromotive Force

மின்கலன்களை இரண்டு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்.

1) மின்பகுப்புக் கலன்கள் (Electrolytic Cells) 2) மின் வேதிக் கலன்கள் (Electrochemicals cells, Galvanic cells, Voltaic cells).

மின்பகுப்புக் கலன்கள்

இவ்வகை மின்கலன்களில் மின் ஆற்றல் வேதி ஆற்றலாக மாற்றப்படுகிறது. மின் ஆற்றலின் உதவியுடன் வேதிவினைகள் நிகழ்த்தப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு

சோடியம் குளோரைடு நீர்க்கரைசலை மின்னாற்பகுத்தல்.

மின் வேதிக் கலன்கள்

வேதி ஆற்றலை மின்னாற்றலாக மாற்றும் உபகரணமே மின் வேதிக்கலம் அல்லது கால்வானிக் மின்கலம் அல்லது வோல்ட்டாயிக் மின்கலம் எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு

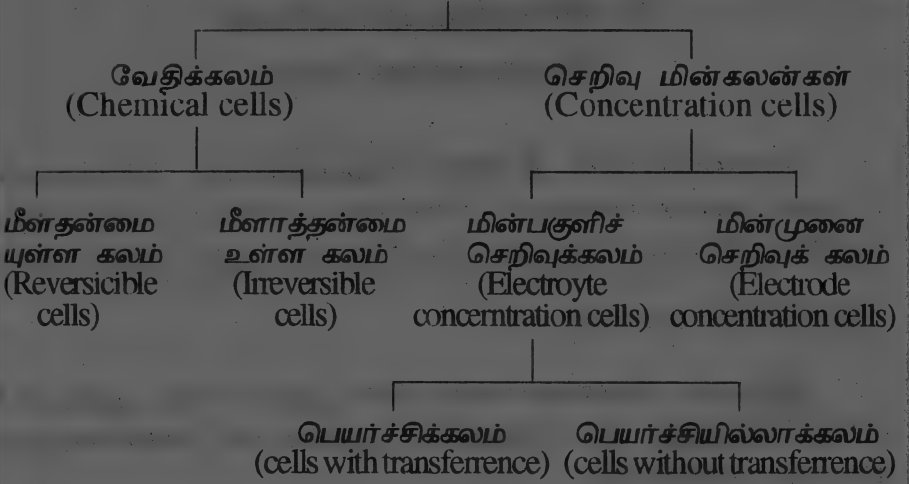
டானியல் மின்கலம்

பௌதிக அல்லது வேதிமாற்றம் நிகழும்போது ஏற்படும் இயல்பு ஆற்றல் குறைவே கால்வானிக் கலன்கள் செயல்படக் காரணமான உந்து விசையாகும்.

மின்வேதிக் கலன்களைக் பின்வருமாறு வகைப்படுத்தலாம்.

திருமதி டி.ஆர். விசாலாட்சி

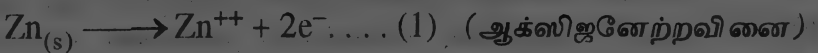
மின் வேதிக் கலன்கள்



மின் வேதிக்கலன்களில், இரண்டு மின் பகுளிக் கரைசல்களில் அமிழ்த்தி வைக்கப்பட்ட இரண்டு மின் முனைகள் இணைக்கப்பட்டிருக்கும். ஒரு மின்முனையில் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையும், மற்றொன்றில் ஒடுக்க வினையும் நிகழ்கின்றன. எலக்ட்ரானை இழக்கும் வினை ஏற்ற வினையாகும். எலக்ட்ரானைப் பெற்றுக் கொள்ளும் வினை ஒடுக்க வினையாகும். எலக்ட்ரானைப் பெற்றுக் கொள்ளும் பொருள் இருந்தால்தான், ஒரு பொருள் எலக்ட்ரானை இழக்க முடியும். எனவே ஏற்றமும், ஒடுக்கமும் ஒரே சமயத்தில் நிகழ்கின்றன.

முகவையில் $\text{Zn} / \text{CuSO}_4$ வினை

ஒரு துத்தநாகக் கம்பியை CuSO_4 கரைசலில் அமிழ்த்தி வைத்தால் கம்பி கரைந்து Zn^{2+} அயனிகள் உண்டாகின்றன. Zn உலோகமானது Zn^{2+} அயனிகளாக மாறும் ஏற்றவினை வருமாறு:



அதே நேரத்தில் CuSO_4 கரைசலிலுள்ள Cu^{++} அயனி Cu ஆக ஒடுக்கமடைந்து வீழ்ப்படிவாகிறது.



சமன்பாடு 1 மற்றும் 2 ஐக் கூட்டினால்



இவ்வினை வெப்பம் உமிழ் வினையாகும் ($\Delta H = -ve$) நிலையாற்றலில் ஏற்படும் குறைவு வெப்ப ஆற்றலாக வெளிவிடப்படுகிறது. சமன்பாடு 3 ன் மீள் வினை $\text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{++} \longrightarrow \text{Cu}^{++} + \text{Zn}_{(s)}$ என்பது நிகழ்வதில்லை.

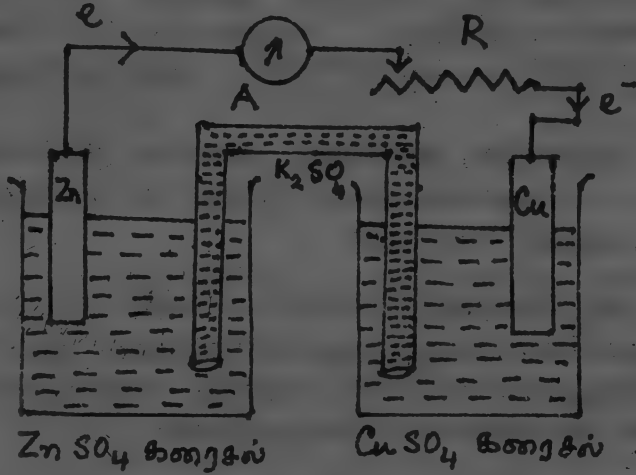
ஏனெனில் இவ்வினை, வெப்பம் கொள்வினையாகும். ($\Delta H = +ve$) தன்னிச்சையாக நிகழும் வினைகளுக்கு $\Delta H = -ve$ ஆக இருத்தல் வேண்டும்.

இது போலவே, $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{++} + 2\text{Ag}$ என்ற வெப்பம் உமிழும் வினை நிகழும்போது ஏற்படும் இயல்பு ஆற்றல் குறைவானது வெப்ப ஆற்றலாக வெளியிடப்படுகிறது. மாறாக, இதன் பின்னோக்கு வினை தன்னிச்சையாக நிகழ்வதில்லை.

மின்கலத்தில் $\text{Zn} / \text{CuSO}_4$ வினை

$\approx 0.1 \text{ M CuSO}_4$ கரைசலை ஒரு முகவையில் எடுத்துக் கொண்டு, அதில் Cu கம்பி அமிழ்த்தி வைக்கப்படுகிறது. மற்றொரு முகவையில் $\approx 0.1 \text{ M ZnSO}_4$ கரைசலில் Zn கம்பி அமிழ்த்தப்படுகிறது. Cu , Zn கம்பிகள் மற்றும் ஒரு தடைக்கலம், அம்மீட்டர் வழியாகக் கம்பிச் சுருள்கள் மூலம் இணைக்கப்படுகின்றன. இரு கரைசல்களும் K_2SO_4 கொண்ட உப்புப்பாலத்தால் இணைக்கப்படுகின்றன. (உப்புப்பாலம் இல்லாவிட்டாலோ, இணைப்புக் கம்பி துண்டிக்கப்பட்டாலோ அம்மீட்டர் வழியாக மின்சாரம் பாயாது) இணைப்பு முற்றுப் பெற்றதும், $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \longrightarrow \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$ என்ற சமன்பாட்டின்படி வினை நிகழும். இவ்வேதி வினையால் விளைந்த மின்னோட்டம் அம்மீட்டரில் முள் விலகலைக் (deflection) காட்டுகிறது. அம்மீட்டரில் விலக்கமடையும் திசையிலேயே எலக்ட்ரான் ஓட்டம் திகழ்கிறது. இங்கு Zn கம்பியிலிருந்து Cu கம்பிக்கு எலக்ட்ரான்

நகர்கிறது. இணைப்பைத் துண்டித்து வினை நிறுத்தப்பட்டால் Zn கம்பி எடை இழந்திருப்பதும், Cu கம்பி எடை அதிகரித்திருப்பதும் அறியப்படும்.



$$\frac{\text{Zn கம்பியிலேற்பட்ட எடை இழப்பு}}{\text{Cu கம்பியிலேற்பட்ட எடை அதிகரிப்பு}} = \frac{\text{Zn ன் சமான எடை}}{\text{Cu ன் சமான எடை}} = \frac{32.7}{31.75}$$

Zn உலோகம், Zn^{2+} அயனிகளாக ஏற்றம் அடைவதால் எடை இழப்பு ஏற்படுகிறது. Zn கம்பி இழக்கும் எலக்ட்ரான்கள் கம்பிச் சுருள்கள் Cu வழியாக கம்பியை அடைகின்றன. CuSO_4 கரைசலிலுள்ள Cu^{++} அயனிகள் எலக்ட்ரான்களோடு இணைந்து Cu உலோகமாக மின் முனையில் படிவதால் எடை அதிகரிக்கிறது. ஒரு மின் முனையில் இழக்கப்படும் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை, மறு மின்முனையில் பெறப்படும் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாகும்.

1. இவ்வினை நிகழ்கையில் வெப்பம் உமிழப்படுவதில்லை. முகவையில் நிகழும்போது உமிழப்படும் வெப்ப ஆற்றலே, மின்கலத்தில் நிகழ்த்தப்படும்போது மின்னாற்றலாக வெளிவிடப்படுகிறது.

2. முகவையில் வினை பொருட்கள் நேரடித் தொடர்பு கொண்டிருக்கின்றன. மின்கலத்தில் அவ்வாறு இல்லை.

Zn கரைவதால் அக்கம்பியைச் சுற்றி நேர்மின் அயனிகளின் தேக்கமும், CuSO_4 கரைசலில் Cu^{++} அயனிகள் மின்னிறக்கம் செய்யப்படுவதால் தனித்து விடப்படும். எதிர்மின்னேற்றம் பெற்ற (SO_4^{--}) அயனிகளின் தேக்கமும் ஏற்படாவண்ணம் உப்புப்பாலம் உதவுகிறது. நேர்மின் அயனிகளை ஈடுசெய்ய உப்புப்பாலத்திலிருந்து SO_4^{--} அயனிகளும், எதிர்மின் அயனித்தேக்கத்தை ஈடுசெய்ய K^+ அயனிகளும் விரவிச் செல்கின்றன.

இத்தகைய மின்வேதிக் கலன்கள் கால்வானிக் கலன்கள் எனப்படும். இவற்றில் நேரடித் தொடர்பற்ற பொருட்களுக்கிடையே நடைபெறும் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்க வினைகளால் அமைப்பில் ஏற்படும் நிலையாற்றல் மாற்றம் மின்னாற்றலாகிறது. மின்கலன்களின் இரு பகுதிகளும் அரைக்கலன்கள் எனப்படும். கரைசலில் அமிழ்த்தப்படும். ஓர் உலோகக்கம்பி அரைக்கலமாகச் செயல்பட்டு அரைக்கல வினைக்கு உட்படுகிறது. ஆக்ஸிஜனேற்றமடையும் மின்முனை நேர்மின் முனை (anode) எனப்படும். ஏற்ற வினையில் வெளிவிடப்படும் எலக்ட்ரான்கள் இம்மின் முனையைச் சூழ்ந்திருப்பதால், இம் மின்முனையின் மின்னேற்றம் எதிர்க்குறியைப் பெறும். எனவே இம்மின்முனையை எதிர்க்குறி மின்முனை (negative electrode) எனலாம். ஒடுக்கவினை நிகழும் மின்முனை எதிர்மின்முனை (Cathode) எனப்படும். இவ்வினையில் எலக்ட்ரான்கள் உட்கொள்ளப்படுவதால் நேர்மின்னேற்றம் பெற்றிருக்கும், இதனை நேர்க்குறி மின்முனை (Positive electrode) எனலாம். மாறாக மின்பகுளிக் கலன்களில் நேர்மின் முனை நேர் மின்னேற்றத்தையும், எதிர்மின் முனை எதிர் மின்னேற்றத்தையும் பெற்றிருக்கும்.

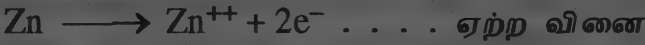
Zn, CuSO_4 வினை நிகழும் கலம், டானியல் மின்கலமாகும். இதில் உப்புப் பாலத்திற்குப் பதிலாக நுண் துளைப் பீங்கான் பாண்டம் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

Zn, CuSO_4 வினை போன்றே, Cu, AgNO_3 வினையும் மின்கலத்தில் நிகழ்கிறது. CuSO_4 ல் அமிழ்த்தப்பட்ட Cu மின்முனையும், AgNO_3 ல் அமிழ்த்தப்பட்ட Ag மின் முனையும் கொண்டது முழுக்கலமாகும். இங்கு Cu நேர்மின் முனையாகவும், Ag எதிர்மின் முனையாகவும் செயல்படுகின்றன. கலவினை வருமாறு



முகவையில் Zn / HCl ன் வினை

Zn உலோகம் HCl -ல் அமிழ்த்தப்படும்போது Zn கரைந்து ஹைட்ரஜன் வாயு வெளிப்படுகிறது.



இவ்வினை வெப்பம் உமிழும் வினை

மின்கலத்தில் Zn / HCl வினை

ZnSO_4 கரைசலில் அமிழ்த்தப்பட்ட கம்பி ஓர் அரைக்கலமாகவும், HCl அமிலத்தில் அமிழ்த்தப்பட்ட ஹைட்ரஜன் மின்முனை மற்றோர் அரைக்கலமாகவும் இணைக்கப்படுகின்றன. இக்கலத்தில் Zn கம்பிலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் ஹைட்ரஜன் மின்முனைக்குச் செல்வதை அம்மீட்டர் முள் விலக்கத்திலிருந்து தெரிந்து கொள்ளலாம். எனவே,

$\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{++} + 2\text{e}^- \dots \text{நேர்மின் முனை ஏற்ற வினை}$

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow \dots \text{எதிர்மின் முனை ஒடுக்க வினை}$

$\text{Zn} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{++} + \text{H}_2 \uparrow \dots \text{மொத்த கல வினை}$

Zn உலோகத்திற்குப் பதில் Cu உலோகத்தைப் பயன்படுத்துதல்

Zn மின் முனையைப் பயன்படுத்திய போது எலக்ட்ரான் ஓட்டம் இருந்ததற்கு எதிர்த் திசையில், Cu மின் முனையைப் பயன்படுத்தும் போது எலக்ட்ரான் ஓட்டம் இருப்பது அம்மீட்டர் முள் விலக்கத்திலிருந்து தெரிகிறது. எனவே,

$\text{H}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \dots \text{நேர்மின் முனை ஏற்றவினை}$

$\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu} \dots \text{எதிர்மின் முனை ஒடுக்கவினை}$

$\text{Cu}^{++} + \text{H}_{2(g)} \longrightarrow \text{Cu} + 2\text{H}^+ \dots \text{மொத்த வினை}$

மின்முனைகள் எலக்ட்ரான்களை இழக்கும் தன்மைகளின் ஒப்பீடு

இரு மின்முனைகளை இணைத்து ஒரு மின்கலத்தைத் தோற்றுவிக்கும்போது, இருமின் முனைகளிலும் எலக்ட்ரானை இழக்கும் விளைவு இருக்கும். அவற்றுள் எந்த மின்முனைக்கு அவ்விளைவு ஓங்கி இருக்கிறதோ, அது நேர்மின் முனையாகச் செயல்படும்.

எடுத்துக்காட்டு

1. Zn / Cu இணைப்பில், Zn நேர்மின்முனை Cu எதிர்மின்முனை. ஏனெனில் Cu ஐவிட Zn ற்கு எலக்ட்ரானை இழக்கும் விளைவு அதிகம்.

2. Cu / Ag இணைப்பில், Cu க்கு ஏற்றமடையும் விளைவு அதிகம். எனவே, Cu ஏற்ற மின்முனையாகவும், Ag ஒடுக்க மின்முனையாகவும் செயல்படுகின்றன.

3. Zn/H_2 இணைப்பில் Zn ற்கு, H_2 ஐவிட எலக்ட்ரானை இழக்கும் விளைவு அதிகம். எனவே, Zn - ஏற்ற மின்முனை. H_2 மின்முனை ஒடுக்க மின்முனையாகும்.

4. H_2/Cu இணைப்பில், ஹைட்ரஜன் மின்முனை நேர் மின்முனை, Cu எதிர் மின்முனை

எலக்ட்ரானை இழக்கும் விளைவு, $Zn > H_2 > Cu > Ag$ என்ற வரிசையில் அமைகிறது.

மின்கலன்களை எழுதும் முறை

கால்வானிக் மின்கலம் 2 அரைக்கலன்களைக் கொண்ட அமைப்பாகும். இம்மின் முனைகளைக் குறித்துக் காட்ட கீழ்க்கண்ட நிபந்தனைகளைப் பின்பற்ற வேண்டும்.

1. மின்னழுத்தம் உண்டாகக் காரணமாகும் உலோகமும், அதன் அயனியும் ஒரு சிறு குத்துக் கோட்டின் மூலம் அல்லது அரைப்புள்ளி (:) மூலம் பிரிக்கப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு

i) $Zn | Zn^{2+}$ அல்லது $Zn ; Zn^{2+}$

ii) $Ag, AgCl | Cl^-$ அல்லது $Ag + AgCl ; Cl^-$

எ.கா ii)ல், கால்புள்ளி அல்லது (+) குறியீடு இரண்டு திண்மங்கள் சேர்ந்து மின் முனையாகச் செயல்படும் போது பயன்படுகிறது.

2. உப்புப் பாலம் மூலமாக இணைக்கப்படும் இரு கரைசல்களுக்குமிடையே இரு சிறு கோடுகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு

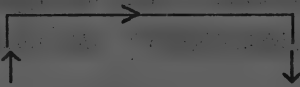


3. இடது புறம் எலக்ட்ரான் நீக்கம் நடைபெறும் நேர் மின்முனை (anode) குறிக்கப்படுகிறது. வலப்புறம் எலக்ட்ரான் ஏற்றம் நடைபெறும் எதிர் மின்முனை (cathode) குறிக்கப்படுகிறது. இவ்வாறு குறிக்கும்போது உலோகம் இடதுபுறம் ஆரம்பத்திலும், வலதுபுறம் முடிவிலும் குறித்தல் வேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டு



4. நேர் மின்முனையை இடதுபக்கம் அமைத்து ஒரு மின்கலத்தை எழுதும்போது வெளி அரைச்சுற்றில் எலக்ட்ரான்கள் இடமிருந்து வலமாகப் பாய்ந்து செல்கின்றன.



5. மின்னழுத்த வேறுபாடு அந்தந்த வெப்பநிலைகளில் மின்கல மின்னியக்க விசையாகக் குறிக்கப்படும். இதன் அலகு வோல்ட் ஆகும்.

6. வாயுக்களின் அழுத்தமும், கரைசல்களின் கிளர்வு அல்லது செறிவு அடைப்புக் குறிகளில் குறிக்கப்படும்.
 $\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ atm}) | \text{H}^+ (a = 0.1) \parallel \text{Cu}^{2+} (a = 0.1) | \text{Cu}$

மின்னியக்க விசையும் அதன் அளவீடும்

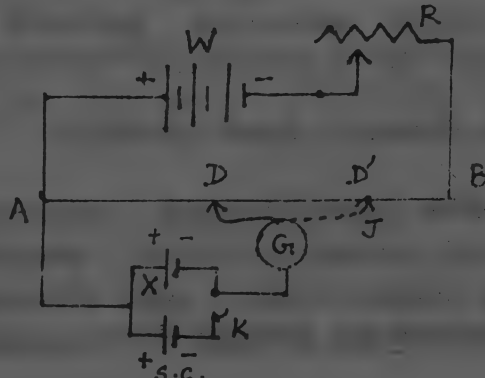
ஒரு மின் முனையிலிருந்து மற்றொரு மின்முனைக்கு மின்னோட்டம் பாயும் காரணம், இவற்றிற்கிடையேயுள்ள மின்னழுத்த வேறுபாடாகும். அதிக மின்னழுத்தம் கொண்ட மின் முனையிலிருந்து குறைந்த மின்னழுத்தம் கொண்ட மின்

முனைக்கு மின்னோட்டம் பாய்வதற்குக் காரணமான மின்னழுத்த வேறுபாடு மின்னியக்க விசை அல்லது மின் உந்து விசை (மி.உ.வி) (E.M.F.) எனப்படும். இதை வோல்டா மீட்டர் கொண்டு அளக்க முடியாது. ஏனெனில்,

1. அளவீடு நடைபெறும் போது குறிப்பிடத்தக்க அளவிற்கு வேதிவினை நிகழ்வதால், மின்பகு பொருட்களின் செறிவும், அதனால் மின்கலத்தின் மி.உ.வி யும் மாறிக் கொண்டே இருக்கும்.

2. மி.உ.வி -ன் ஒரு பகுதி, மின்கலத்தின் அக மின்தடையை ஈடுசெய்யப் பயன்படுத்தப்படுவதால் கலத்தின் உண்மையான மி.உ.வி யை அளக்க முடியாது. எனவே மின்கலத்தின் வழியே மிகக் குறைந்த அளவில் மின்னோட்டம் பாயும் போதோ அல்லது மின்னோட்டம் பாயாத நிலையிலோ மட்டுமே அதன் மின்னியக்கவிசையை அளக்க முடியும். எனவே அளவீட்டு முறை, போகெண்டார்ஃப் (Poggendorff's Compensation) ஈடாகும் தத்துவத்தின் அடிப்படையில் இயங்குகிறது.

இந்த அளவீட்டிற்கு மின்னழுத்தமானி (Potentio meter) பயன்படுத்தப்படுகிறது. மின்கலனின் மி.உ.வி ஐ அளவிட, மின்கலனின் மின்னழுத்தத்திற்கு எதிர்திசையில் ஒரு வெளிமின்னழுத்தம் சமநிலை ஏற்படுமாறு கொடுக்கப்படுகிறது. சமநிலை மி.உ.வி தான் மின்கல மி.உ.வி



மின்னழுத்தமானி

படத்தில், W - மின்கலஅடுக்கு SC - திட்டமின்கலன் J - தொடுசாவி X - மி.உ.வி காணவேண்டிய மின்கலன் G - கால்வனோ மீட்டர் K - இருதிசைச் சாவி R - மின்தடை மாற்றி AB - மின்னழுத்தமானி இழைக்கம்பி.

மின்சுற்று படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளதுபோல இணைப்புகள் கொடுக்கப்படுகின்றன.

1. அமைப்பின் இரு திசைச் சாவியை திட்ட மின்கலத்தின் புறம் தள்ளி, திட்ட மின்கலம் (SC) முதலில் இணைக்கப்பட்டு, கால்வனோ மீட்டரில் விலக்கு (deflection) ஏற்படாத வரை J என்ற தொடுசாவி அங்குமிங்குமாக நகர்த்தப்படுகிறது. சமநிலைப்புள்ளி D' குறிக்கப்படுகிறது.

2. இருதிசைச் சாவியை எதிர்ப்பக்கத்திற்கு மாற்றி மி.உ.வி காண வேண்டிய மின்கலம் 'X' மின்சுற்றில் கொண்டு வரப்படுகிறது. தொடுசாவியின் உதவியால் கால்வனோ மீட்டரில் விலக்கு ஏற்படாத சமநிலைப்புள்ளி D குறிக்கப்படுகிறது.

$$\frac{E_s}{E_x} = \frac{AD'}{AD} \quad \text{என்ற சமன்பாட்டின் மூலம்}$$

E_x கண்டு பிடிக்கப்படுகிறது. அதாவது,

$$E_x = E_s \times \frac{AD}{AD'}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{கொடுக்கப்பட்ட மின்} \\ \text{கலனின் மின்னழுத்தம்} \end{array} \right\} = \left. \begin{array}{l} \text{திட்டக் கலனின்} \\ \text{மின்னழுத்தம்} \end{array} \right\} \times \frac{AD}{AD'}$$

இவ்வாறு ஒரு மின்கலனின் மி.உ.வி. ஐ அளவிடலாம். இங்கு பயன்படும் நியமமின் கலத்தில் மின்னழுத்த வேறுபாடு,

i) மாறாத்தன்மை உடையதாகவும்.

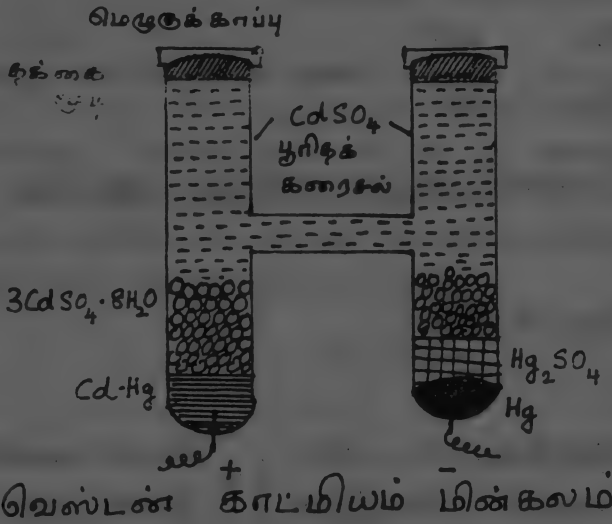
ii) மீள் தன்மை உடையதாகவும்.

iii) குறைந்த வெப்பநிலைக் குணகம் உடையதாகவும் இருத்தல் வேண்டும்.

iv) அதன் வழியே மின்னோட்டம் செலுத்தப்படுவதனால் பழுதுறாததாக இருத்தல் வேண்டும்.

நியம மின்கலம் அல்லது திட்ட மின்கலம் (Standard Cell) (வெஸ்டன் காட்மியம் மின்கலம்)

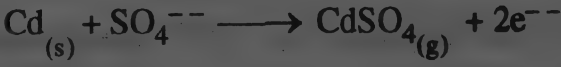
இவற்றின் மின்னழுத்த வேறுபாடுகள் துல்லியமாகத் திரும்ப அளவிடத் தக்கனவாகவும், நாட்களாயினும் மாறாத்தன்மை உடையனவாயுமிருக்க வேண்டும். அது மட்டுமின்றி இவை மீள் தன்மை உடையனவாகவும், மிகக் குறைந்த வெப்பநிலைக் குணகம் கொண்டவையாகவும் இருத்தல் வேண்டும். இப் பண்புகளெல்லாம் ஒரு சேர அமைந்துள்ள மின்கலம் வெஸ்டன் காட்மியம் மின்கலம்.



H - வடிவத்திலுள்ள இம்மின் கலத்தின் ஒரு முனையில் மெர்க்குரி எதிர்மின் முனையாகச் செயலாற்றுகிறது. இதன் மேல்

Hg_2SO_4 பசை உள்ளது. மறுமுனையில் 12.5% காட்மியம் ரசக்கலவை நேர்மின் முனையாகச் செயலாற்றுகிறது. இரு முனைகளிலும் $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ படிகங்கள் வைக்கப்பட்டிருக்கும், இதன் மேல் CdSO_4 பூரிதக்கரைசல் மின்பகுளிக் கரைசலாக வைக்கப்பட்டிருக்கும். இந்த நியம மின்கலத்தின் மி.உ.வி. 1.0186 வோல்ட் (அறை வெப்பநிலையில்)

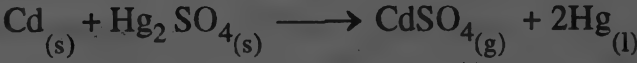
நேர்மின் முனையில் நிகழும் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினை,



எதிர் மின்முனையில் நிகழும் ஒடுக்கவினை



மொத்தக் கலவினை



மீள்கலன்களும், மீளாக்கலன்களும் (Reversible and irreversible cells)

மின்கலன்களுக்கு வெப்ப இயக்கவியல் அடிப்படைகள் பொருத்த வேண்டுமாயின் மின்கல நிகழ்வுகள் மீள் தன்மையுடையனவாக இருத்தல் வேண்டும்.

மீள்தன்மைக்கான நிபந்தனைகள்

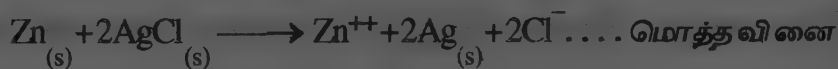
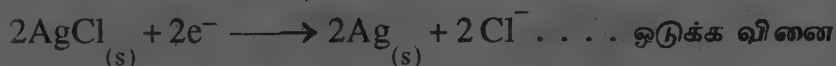
1. ஒரு வினையின் உந்து விசையும், அதனை எதிர்க்கும் விசையும், ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்று நுண்ணளவே வேறுபட்டிருக்கவேண்டும்.

2. நடைபெறும் எந்த ஒரு மாற்றத்திற்கும் அதில் செயல்படும் விசையைவிட நுண்ணளவே அதிகமான ஒரு விசையைத் தந்தவுடன் அம்மாற்றத்தின் திசை மாறிவிட வேண்டும்.

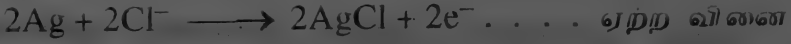
ஒரு மின்கலம் இந்த இரண்டு தேவைகளையும் பூர்த்தி செய்யின் அது மீள் மின்கலம் எனப்படும். மேற்படி நிபந்தனைக்குட்படாத மின்கலம் மீட்சியில்லா தன்மையுடையதாகும். இதற்கு வெப்ப இயக்கவியல் சமன்பாடுகள் பொருந்தாது.

எடுத்துக்காட்டு

ZnCl_2 கரைசலில் Zn மற்றும் Ag - AgCl மின்முனைகள் அமிழ்ந்து ஒரு மின்கலம் உண்டாக்கப்படுகிறது. இம்மின்முனை வெளிச் சுற்றில் ஒரு கடத்தியரல் இணைத்தவுடன் Znலிருந்து, Ag AgCl முனைக்கு எலக்ட்ரான் பாய்கிறது. இங்கு மின் கலவினை வருமாறு,

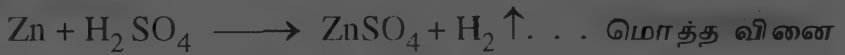
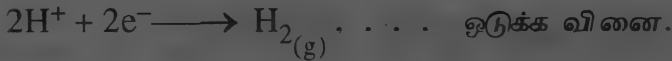
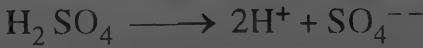


வெளியிலிருந்து தரப்படும் மி.உ.வி மின் கலத்தின் மி.உ.வி ஐவிட நுண்ணளவு குறைவாக இருக்கும்வரை இவ்வினை நிகழும். ஆனால் வெளியிலிருந்து தரும் மி.உ.வி மின்கலத்தின் மி.உ.வி ஐவிட நுண்ணளவு அதிகமானால் மின்னோட்ட திசை மாறிவிடும். அதாவது Ag - AgCl முனையிலிருந்து Zn மின் முனைக்கு எலக்ட்ரான் பாயும்.

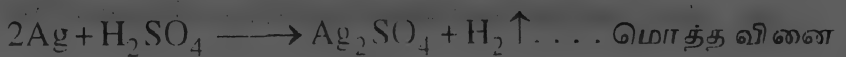
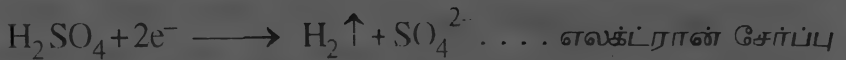


எனவே இது உண்மையான மீள்கலம்

மாறாக மின் Zn , Ag முனைகள் நீர்த்த கந்தக அமிலக் கரைசலில் அமிழ்த்தப்பட்ட கலத்தின், மின்முனைகள் இணைக்கப்படும்போது Zn கரைந்து ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியாகிறது.



மின்கலத்தின் மி.உ.வி ஐவிட நுண்ணளவு அதிகமான ஒரு வெளி மின்னழுத்தத்துடன் இணைத்தால் நடைபெறும் வினைகள்



இதில் மின்னோட்டத்தின் திசையை நுண்ணளவு மின்னழுத்த வேறுபாடு கொண்டு மாற்ற முயன்றாலும் (முதல் நிபந்தனை), மின்கல வினையே, மாறிவிடுகிறது. இரண்டாம் நிபந்தனை பூர்த்தி செய்யப்படுவதில்லை. இவ்வகை மின்கலன்கள் மீட்சியில்லா மின்கலன்களாகும்.

மின்முனைகளின் வகைகள் (Kinds of electrodes)

ஒரு மீள் மின்கலம், மீள் மின் முனைகளால் ஆனவை. தெரிந்துள்ள மின் முனைகளைக் கீழ்க்கண்டவாறு வகைப்படுத்தலாம்.

1. உலோக - உலோக அயனி மின் முனைகள் (Metal - Metal ion electrode)

இவ்வகையில் ஓர் உலோகத்தண்டு அல்லது தகட்டின் ஒரு பகுதி அதன் அயனி நிறைந்த கரைசலில் அமிழ்ந்திருக்கும். உலோகமும் உலோக அயனிகளும் மீள் சமநிலையிலிருக்கும்



n - உலோகத்தின் இணை திறனாகும்.

எடுத்துக்காட்டு

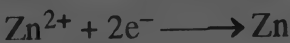
1) சிங்க் - சிங்க் அயனி மின் முனை



நேர்மின் முனையாகச் செயல்படும்போது நிகழும் ஏற்ற வினை



எதிர் மின் முனையாகச் செயல்படும்போது நிகழும் ஒடுக்க வினை



ஒடுக்க மின்னழுத்தம், $E_{Zn^{2+}, Zn} = E^{\circ}_{Zn^{2+}, Zn} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Zn^{++}]}$

2. காப்பர், காப்பர் அயனி மின்முனை

குறியீடு $Cu | Cu^{++}$

சமநிலையில் வினை $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^{-}$

நேர்மின் முனை ஏற்றவினை : $Cu \longrightarrow Cu^{++} + 2e^{-}$

எதிர்மின் முனை ஒடுக்கவினை: $Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$

ஒடுக்க மின்னழுத்தம், $E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{++}]}$

2. வாயு மின் முனைகள் (Gas electrodes)

இம் மின்முனையில், ஒரு வாயு மற்றும் அதன் அயனிகளோடு பிளாட்டினம் அல்லது கிராஃபைட் தொட்டுக் கொண்டுள்ளது.

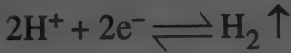
எடுத்துக்காட்டு

1 ஹைட்ரஜன் மின்முனை

குறியீடு $Pt, H_{2(g)} | H^{+}$

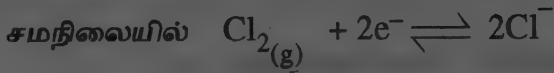
H^{+} அயனிகளைக் கொண்ட HCl போன்றதொரு அமிலக் கரைசலில், Pt தகட்டின் (மின் தொடர்பிற்காக; ஏனெனில் H_2 ஒரு மின் கடத்தாப் பொருள்) மேல் H_2 வாயு குமிழியிடப்படுகிறது. H^{+} அயனிகளுடன் H_2 வாயு மீள்தன்மை பெற்றுள்ளது.

அமைப்பு சமநிலையிலிருக்கும்போது,



$$\begin{aligned} \text{ஒடுக்க மின்னழுத்தம், } E &= E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \\ &= E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]} \end{aligned}$$

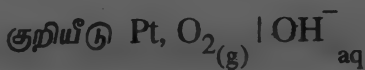
2. குளோரின் மின் முனை



$$\text{ஒடுக்க மின்னழுத்தம் } E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$$

Cl_2 வாயு அதனுடன் மீள் தன்மை பெற்ற Cl^- அயனிக் கரைசலில் (HCl அல்லது KCl) அமிழ்ந்திருக்கும் ஒரு மந்த உலோகக் கம்பி மீது குமிழியிடப்படுகிறது.

3. ஆக்ஸிஜன் வாயு மின் முனை

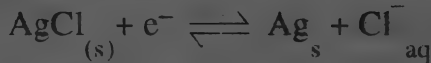
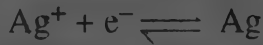
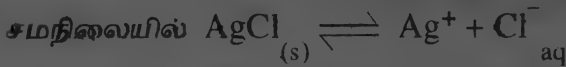
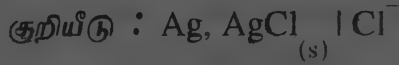


3. உலோகம் - கரையாத உப்பு மின்முனை (Metal - Metal insoluble salt electrode)

இவ்வகை மின் முனையில் ஓர் உலோகமும், அதன் மீது படிந்துள்ள அவ்வுலோகத்தின் கரையாத உப்பும், குறிப்பிட்ட செறிவு கொண்ட உப்பின் எதிர்மின் அயனிகள் உள்ள கரைசலில் அமிழ்ந்திருக்கும்.

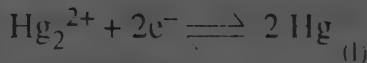
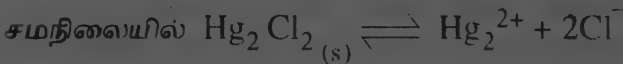
எடுத்துக்காட்டு

i) சில்வர் - சில்வர் குளோரைடு மின்முனை



ஒடுக்க மின்னழுத்தம் $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$

ii) காலமல் மின்முனை



ஒடுக்க மின்னழுத்தம் $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]$

4. ஏற்ற ஒடுக்க மின்முனைகள்

இம்மின் முனையில் Pt (கம்பி, அல்லது தகடு) உலோகம், ஒரே தனிமத்தின் வெவ்வேறு ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளிலுள்ள இரண்டு வித அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலில் சொருகப்பட்டுள்ளது.

எடுத்துக்காட்டு

i) குறியீடு $Pt / Fe^{2+}, Fe^{3+}$

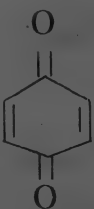
சமநிலையில், $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$

ஒடுக்க மின்னழுத்தம், $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$

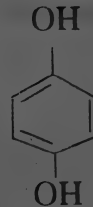
ii) குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனை

குறியீடு : $Pt / Q, QH_2, H^+$

சமநிலையில், $Q + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons QH_2$



குவினோன்



ஹைட்ரோ குவினோன்

ஒடுக்க மின்னழுத்தம். $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[H^+]}$

5 இரசக்கலவை மின்முனைகள்

சில சமயங்களில் உலோக உலோக அயனி மின்முனைகளில் உலோகத்திற்குப் பதிலாக அவ்வுலோகமும் மெர்க்குரியும் சேர்ந்த இரசக்கலவை பயன்படுகிறது. மெர்க்குரியை விட வலிவு மிக்க உலோகங்களின் இரசக்கலவை அவ்வுலோகங்களைக் காட்டிலும் வினை வலிவு குறைந்தது. ஏனெனில் இரசக்கலவை உலோகங்கள், மெர்க்குரியில் கரைந்த கரைசல் போல் செயலாற்றுகிறது. இந்த இரசக்கலவை மின்முனைகள் பெரிதும் விரும்பப்படுவதற்குரிய காரணங்கள்

i) தூய உலோகங்கள் உபயோகப்படும்போது ஏற்படுவதைவிட விரைவில் இவற்றில் சமநிலை கிடைத்து விடுகிறது. ஏனெனில் இவை எளிதில் மீள்தன்மை பெறும் தன்மையுடையவை.

ii) Na, K, Ca ஆகிய உலோகங்களைப் பொறுத்தவரை நீர்க்கரைசல்களில் அவற்றின் வினை வலிவு மிக அதிகமாக இருக்கும். ஆனால் இவ்வுலோகங்களை அவற்றின் இரசக்கலவையாக மாற்றி உபயோகப்படுத்தினால் அவற்றின் வினைவலிவைச் சற்று மிதப்படுத்தி நீர்க்கரைசல்களில் அவற்றை உபயோகப்படுத்த இயலும்.

iii) தூய்மை மிக்க உலோகங்களிலும் தவறான மதிப்புகளைத் தரக் காரணமான மாசுகள் மிகச் சிறிய அளவே இருப்பினும், அவ்வுலோகங்களை இரசக்கலவையாகப் பயன்படுத்தும் போது மாசுகள் நன்கு விரவப்பட்டுவிடுவதால், திருப்தியான திரும்பப் பெறத்தக்க முடிவுகள் கிடைப்பது மிக எளிது. வெஸ்டன் காட்மியம் மின்கலத்தில், காட்மியம் இரசக்கலவை பயன்படுத்தப்படுகிறது.

மின்னாற்றல் (Electrical Energy)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ஒரு கலம்} \\ \text{கொடுக்கும்} \\ \text{மின்னாற்றல்} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{அக்கலத்தின்} \\ \text{மின்னியக்க} \\ \text{விசை} \end{array} \right\} \times \left\{ \begin{array}{l} \text{கலம் வழங்கும்} \\ \text{மொத்த} \\ \text{மின்சாரம்} \end{array} \right\}$$

$$= E \times nF$$

$$= nFE$$

எடுத்துக்காட்டு

டானியல் மின்கலத்தின் மின்னியக்க விசை = 1 வோல்ட்

கலவினையில் ஈடுபடும் e^- களின் எண்ணிக்கை = 2

ஃ மின்னாற்றல் = $2 \times 96500 \times 1.1 = 2,12,300$ ஜூல்

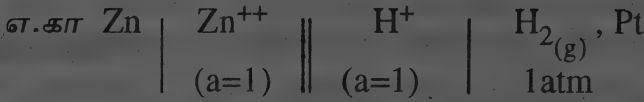
மின்னாற்றல் அலகு = கூலம் வோல்ட் = ஜூல்

4.185 ஜூல் = 1 கலோரி

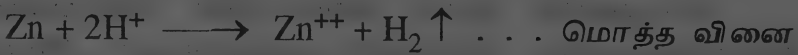
ஒற்றை மின்முனை அழுத்தம் (Single electrode Potential)

மின்கல அமைப்பிலுள்ள இரு மின்முனைகளில் ஒன்றில் ஆக்ஸிஜனேற்றமும், மற்றொன்றில் ஒடுக்கமும் நடைபெறுகின்றன. எலக்ட்ரானை ஏற்பதற்கு அல்லது இழப்பதற்கு மின்முனைக்கு உள்ள விளைவே அந்த மின்முனையின் ஒற்றை மின்முனை அழுத்தமாகும். எலக்ட்ரானை இழக்கும் விளைவு ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் என்றும், எலக்ட்ரானை ஏற்றுக்கொள்ளும் விளைவு ஒடுக்க மின்னழுத்தம் எனவும் அழைக்கப்படும். ஒரு மின்முனையின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தமும், (e^- நீக்க மின்னழுத்தம்) அதன் ஒடுக்க மின்னழுத்தம் (e^- ஏற்ற மின்னழுத்தம்) அளவில், சமமானவை; குறியில் வேறானவை.

சோதனை மூலம் ஒற்றை மின்முனை அழுத்தத்தை அளவிட முடியாது. அதை ஒரு அரைக்கலமாகக் கொண்ட ஒரு மின்கலத்தின் இயக்குவிசை (இரண்டு மின்முனை அழுத்தங்களின் வேறுபாடு) மட்டுமே அளவிடக்கூடும். 1 வ.ம. அழுத்தத்தில், வினை வலிவு எண் = 1 கொண்ட அமிலக் கரைசலில் குமிழியிடப்படும் H_2 வாயு கொண்ட, நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் பூஜ்யம் என நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. Pt, H_2 1atm/ $H^+(a=1)$ என்ற நியம மின்முனையோடு இணைக்கப்பட்ட மின்முனையின் மின்னழுத்தம், இரு மின்முனைகளும் இணைந்த கலத்தின் மின்னியக்க விசைக்குச் சமமாகும்.



வினை



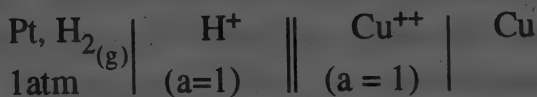
$E_{\text{cell}} = Zn$ மின் முனையின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம்
+ H_2 மின் முனையின் நியம ஒடுக்க மின்னழுத்தம்

$$E_{\text{cell}} = E_{Zn \mid Zn^{++}}^0 + 0$$

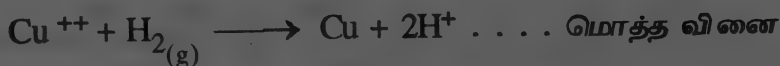
$$E_{\text{cell}} = 0.76 \text{ volt} = E_{Zn \mid Zn^{++}}^0$$

இவ்வாறு கண்டறியப்பட்ட 0.76 வோல்ட் என்பது சிங்கின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தமாகும். எனவே நியம ஒடுக்க மின்னழுத்தம் = -0.76 வோல்ட் ஆகும்.

மற்றொரு மேற்கோள்



மின்கலவினை



$$E_{\text{cell}} = \text{SOP of H}_2 | \text{H}^+ + \text{SRP of Cu}^{++} | \text{Cu}$$

$$= 0 + \text{SRP of Cu}^{++} | \text{Cu}$$

$$= - \text{SOP of Cu} | \text{Cu}^{++}$$

பொதுவாக நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையோடு இணைக்கையில், நேர்மின் முனையாகச் செயல்பட்டு ஏற்றமடையும் மின் முனையின் ஒடுக்க மின்னழுத்தம் எதிர்க்குறியீடாகவும், ஏற்ற மின்னழுத்தம் நேர்க்குறியீடாகவும் இருக்கும்.

நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையோடு இணைக்கையில், எதிர்மின்முனையாகச் செயல்பட்டு ஒடுக்கமடையும் மின் முனையின் ஒடுக்க மின்னழுத்தம் நேர்க்குறியீடாகவும், ஏற்ற மின்னழுத்தம் எதிர்க்குறியீடாகவும் இருக்கும். மின்முனைப் பொருட்களின் அழுத்தம், செறிவு, வினைவலிவு ஆகியவை ஒன்று என்ற மதிப்பைக் கொண்டிருக்கையில் மட்டுமே இவை நியம நிலையில் உள்ளவையாகக் கருதப்படுகின்றன.

நெர்ன்ஸ்ட் கொள்கை

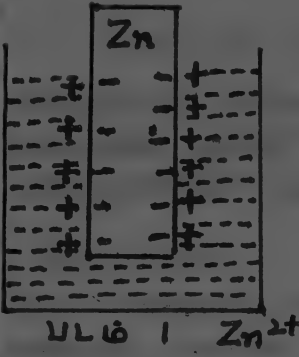
ஓர் உலோகத் தண்டு அதன் அயனிக் கரைசலுடன் சமநிலையிலிருக்கும் போது உண்டாகும் ஒற்றை மின்முனை அழுத்தத்தை விளக்க நெர்ன்ஸ்ட் ஒரு கொள்கையைக் கொடுத்தார்.

1. உலோக அணுவானது கரைசலில் அயனிகளாக மாற எத்தனிக்கும் தன்மையை மின்பகுளிக் கரைசல் அழுத்தம் (electrolytic solution pressure) என நெர்ன்ஸ்ட் பெயரிட்டார். உலோகத் தண்டிலிருந்து நேர்மின்னேற்றம் பெற்ற அயனிகள் வெளியேற்றப்படுவதால், தண்டு எதிர்மின் தன்மை அடைகிறது. நிலை மின் விசை காரணமாக மேலும் உலோக அயனிகள் செல்வது தடுக்கப்படுகின்றது. எதிர்மின் தன்மை வாய்ந்த உலோகத்தண்டு உலோக அயனிகளைத் தன்னருகில் ஈர்க்கின்றது. இதன் காரணமாக உலோகப் புறப்பரப்பு அருகில் ஒரு இரட்டை அடுக்கு (Double layer) உண்டாகிறது.

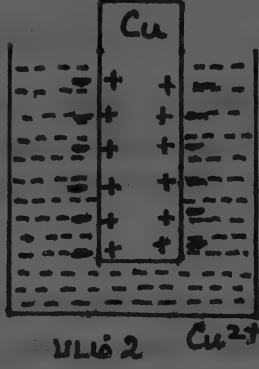
2. உலோகமானது அதன் அயனிக் கரைசலில் வைத்திருக்கும்போது, கரைசலிலுள்ள அயனிகள் அதன் சவ்வூடு பரவலழுத்தத்தின் காரணமாக (Osmotic pressure) உலோகத்தின் மீது படிய எத்தனிக்கும்.

எனவே, மின்முனையின் மின்முனை அழுத்தம் மின்பகுளிக் கரைசல் அழுத்தத்திற்கும், அயனிகளின் சவ்வூடு பரவலழுத்தத்திற்குமுள்ள, வேறுபாடாகும். எனவே, ³ விதமான விளைவுகள் ஏற்படலாம்.

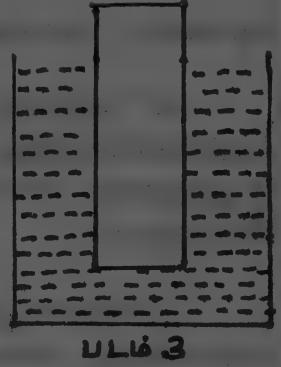
i) மின் பகுளிக்கரைசல் அழுத்தம் P , அயனிகளின் ஊடு பரவலழுத்தத்தைவிட அதிகமாக இருந்தால் ($P > p$) உலோகம் கரைகிறது. அதனால் உலோகம் எதிர்மின் தன்மையைப் பெறுகிறது. கரைசலிலுள்ள நேர்மின் அயனிகள் உலோகப் புறப்பரப்பருகிலிருந்து ஓர் இரட்டை அடுக்கைத் தோற்றுவிக்கும். எ.கா. Zn, Cd, Mn, கார உலோகங்கள் (படம் 1)



$P > p$



$P < p$



$P = p$

ii) மின்பகுளிக் கரைசலழுத்தம் அயனியின் ஊடுபரவலழுத்தத்தை விடக் குறைவாக இருப்பின் ($P < p$) கரைசலிலுள்ள நேர்மின் அயனிகள் உலோகத்தின் மீது படிவதால் உலோகம் நேர்மின் தன்மையை அடைகிறது. நேர்மின் தன்மை கொண்ட உலோகக் கம்பியின் கவர்ச்சியால் எதிர்மின் அயனிகள் கவரப்பட்டு அதனருகில் வந்து ஓர் இரட்டை அடுக்கை உண்டாக்குகிறது. (படம் 2) எ.கா Cu, Ag, Hg, Au .

இவ்வாறு எப்போதும் உலோக மின்முனை, உலோக அயனிக்கரைசல் தொடுமிடத்தில் ஓர் இரட்டை அடுக்கு நிலவுகின்றன. எனவே உலோக நிலைமைக்கும், கரைசல் நிலைமைக்குமிடையே மின்னழுத்த வேறுபாடு தோன்றுகிறது. அரைமின் கலத்தில் உண்டாகும். இந்த மின்னழுத்த வேறுபாட்டிற்கு ஒற்றை மின்முனை அழுத்தம் என்று பெயர். மின் முனையழுத்தம் உலோகத்தின் தன்மையையும், வெப்பநிலையையும், கரைசலிலுள்ள உலோக அயனிகளின் அடர்வையும் பொருத்துள்ளது.

iii) மின்பகுளிக் கரைசலழுத்தம் அயனியின் சவ்வூடு பரவலழுத்தத்திற்குச் சமமாக இருப்பின், உலோக மின்முனை - கரைசல் இடை முகப்பில் (interface) இரட்டை மின்னடுக்கு உருவாவதில்லை. எனவே மின்னழுத்த வேறுபாடு தோன்றுவதில்லை. இத்தகைய மின்முனைகள் (படம் மின்னழுத்த வேறுபாடற்ற மின்முனைகள் (Null electrodes) எனப்படுகின்றன.

மின்வேதியியலும் வெப்ப இயக்கவியலும்

மின்கலம் செய்யும் வேலை

ஒரு மின்கலம் ஒரு வேதி வினையை நிகழ்த்தும் சாதனம். வேதி வினை நிகழும்போது எலக்ட்ரான் பெயர்ச்சியால் மின்னோட்டம் கிடைக்கிறது. வினை நிகழும்போது ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றங்களில் மின்னாற்றல் கிடைக்கிறது. வினை நிகழும்போது பெயர்ச்சி அடைகின்ற எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை n எனவும், மின்னழுத்த வேறுபாடு E வோல்ட் எனவும், மின்னோட்டத்தினாலு Q கூலம் ($Q = nF$) என்றால் கொண்டால், மின்கலம் செய்யும் நிகர மின் வேலை = nFE ஆகும்.

மின்கல வேலையும், பயனுறு ஆற்றலும்

மின்கல ஆற்றல் அதனுள் நிகழும் வினையின் கட்டில்லா ஆற்றல் குறைவினாலேயே நிகழவேண்டும். மேலும் மின்கலம் மீள் தன்மையுடன் செயலாற்றும் போது, கிப்ஸ் கட்டில்லா ஆற்றலிலேற்படும் குறைவு; மின்வேலைக்குச் சமமாக இருத்தல் வேண்டும்.

$$-\Delta G = nFE \text{ அல்லது } \Delta G = -nFE$$

இச்சமன்பாடு வெப்ப இயக்கவியலையும், மின் வேதியியலையும் இணைக்கும் பாலமாகும். இச்சமன்பாட்டிலிருந்து ஒரு மின்கலத்தின் மீள் மின் உந்துவிசை அம்மின்கலத்தில் நிகழும் வினையின் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றத்தால் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது என அறியுதோம். மாறா வெப்பநிலையில் ஒரு வினையின் ΔG எதிர்மறையாயின் அவ்வினை தன்னிச்சையாக நிகழும் தன்மை வாய்ந்தது.

இந்த அடிப்படையில் வேதிவினைகளின் தன்மையையும், அவை நிகழும் மின்கலன்களின் மின் உந்து விசையில் குறிகளையும் கூட இணைக்கலாம்.

வெப்ப ஆற்றலும் மின்னாற்றலும்

மாறா அழுத்தத்தில் வெப்பம் உமிழ் வினையான ஒன்று மின்கலத்தில் நிகழ்த்தப் படும்போது, மின்னாற்றலைத் தருவதன்றி வெப்பம் உமிழ்வதில்லை. இதற்குச் சான்றாக, டானியல் கலத்தில் பெறப்படும் மின்னாற்றல் 50,750 கலோரிகள் மின்கலவினை முகவையில் நிகழ்த்தப்பட்டால் உமிழப்படும் வெப்பம் 50,200 கலோரிகள் 19ஆம் நூற்றாண்டின் மத்திவரை ஒரு மீள் மின்கலத்தின் மின்னாற்றல், கலவினை மாறா அழுத்தத்தில் நிகழ்த்தப்படும்போது உமிழப்படும் வெப்பத்திற்குச் $(-\Delta H)$ சமமாகும் எனக் கருதப்பட்டது. நூற்றாண்டின் இறுதியில் கிப்ஸ்ஹெல்ம்ஹோல்ட்டு ஆகிய இருவராலும் மின்னாற்றல் என்பது கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றத்திற்குச் சமமானது என நிறுவப்பட்டது.

$$nFE = -\Delta G$$

கிப்ஸ் - ஹெல்ம் ஹோல்ட்டு சமன்பாட்டின்படி

$$-\Delta G = -\Delta H - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

$$nFE = -\Delta H - T \left[\frac{\partial (-nFE)}{\partial T} \right]_P$$

$$= -\Delta H + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

$$nFE + \Delta H = nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

அல்லது

$$\Delta H - \Delta G = nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

இங்கு $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ என்பது மி.உ.வி ன் வெப்பநிலைக் குணகமாகும்.
(temperature Co-efficient).

i) வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது மி.உ.வி ன் மதிப்பு அதிகரித்தால் $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = +ve$ எனவே $\Delta H > \Delta G$ சூழ்நிலையிலிருந்து வெப்பம் உறிஞ்சப்படுகிறது.

ii) வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது மி.உ.வி மதிப்புக் குறைந்தால் $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = -ve$

∴ $\Delta H < \Delta G$. எனவே மின்கலம் சுற்றுப்புறத்திற்கு வெப்ப ஆற்றலைக் கொடுக்கிறது.

iii) வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது மி.உ.வி மதிப்பு மாறாதிருந்தால் $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = 0$

∴ $nFE = -\Delta H$ அதாவது $\Delta G = \Delta H$ எனவே மின்கல வினையின் போது வெப்ப ஆற்றல் மாற்றம் எதுவுமில்லை.

மின்கலத்தின் மி.உ.வி வெப்பநிலையைப் பொறுத்திருத்தல்

$$nFE = -\Delta G \quad \dots (1)$$

சமன்பாடு 1ஐ மாறா அழுத்தத்தில் வெப்பநிலையோடு வகைப்படுத்தினால்

$$nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad \dots (2)$$

ஆனால்

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad \dots \text{கிப்ஸ் ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு.}$$

மற்றும்

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S \quad \dots (3)$$

சமன்பாடு 2 மற்றும் 3 லிருந்து

$$nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \Delta S$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\Delta S}{nF} \right)$$

$$\text{அல்லது } \partial E = \left(\frac{\Delta S}{nF} \right) \partial T \quad \dots (4)$$

சமன்பாடு 4ஐ T_1, T_2 வெப்பநிலைகளுக்கிடையே தொகைப்படுத்தினால்

$$\int_{E_1}^{E_2} dE = \frac{\Delta S}{nF} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$E_2 - E_1 = \frac{\Delta S}{nF} [T_2 - T_1]$$

$$E_2 = E_1 + \frac{\Delta S}{nF} [T_2 - T_1] \quad \dots (5)$$

மி.உ.வி எவ்வாறு வெப்பநிலையைச் சார்ந்துள்ளது என்பதை சமன்பாடு 5 காட்டுகிறது. அதாவது E என்பது T ன் ஒரு வழிசார்பு (Linear Function) என்பதைக் காட்டுகிறது.

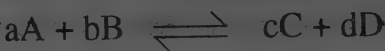
இரு வேறு வெப்பநிலைகளில் மின்கலத்தின் மி.உ.வி களை அளந்து சமன்பாடு 5ஐப் பயன்படுத்தி ΔS ஐக் கணக்கிடலாம்.

மின்கல மின்உந்து விசைக்கு ஒரு கோவை அல்லது நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு அல்லது மீளும் மின்கலத்தின் வெப்ப இயக்கவியல்

நியம உந்து விசை E^0

மின் கல வினையில் பங்கேற்கும் பொருட்கள் அனைத்தும் தத்தம் நியம நிலைகளில், வினைவலிவு எண் 1 ஆக இருக்கும்போது கலத்தின் மி.உ.வி. நியமமின் உந்துவிசை எனப்படும். இந்நிலையில் மின் கல வினையின்போது n ஃபாரடே மின்னோட்டம் மின்சுற்றில் நிகழ்வதாகக் கொண்டால், மின்கல வினையின் நியம கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம், $\Delta G^0 = -nFE^0 = -RT \ln K$. இங்கு K - மின்கல வினையின் சமநிலைமாறிலி.

வினைவலிவு எண் 1 ஆக இராமல் வேறுபட்டிருந்தால் $\Delta G = -nFE$ ஆகும். மின்கல வினையைப் பொதுவாகக் கீழ்க்கண்டவாறு கொள்வோம்.



வாண்ட் ஹாஃப் ஐசோதெர்ம் படி,

$$\Delta G = RT \ln k - RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad \dots (1)$$

வினை வலிவு எண் 1 ஆக இருக்கும்போது

$$-\Delta G^0 = RT \ln K - RT \ln 1$$

$$= RT \ln K \quad \dots\dots (2)$$

$$\therefore -\Delta G = -\Delta G^0 - RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad \dots\dots (3)$$

$$\text{இங்கு } -\Delta G = nFE, -\Delta G^0 = -nFE^0$$

எனவே சமன்பாடு 3 ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$nFE = nFE^0 - RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$\text{அல்லது } E = E^0 - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad \dots\dots (4)$$

சமன்பாடு 4 எந்த மீன் மின் கலத்திற்குமான மி.உ.வி ஐத் தரும் சமன்பாடாகும். வினை வலிவுகளுக்குப் பதில் தோராயமாக செறிவுகளைப் பயன்படுத்தினால்

$$E = E^0 - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \dots\dots (5)$$

சமன்பாடு 4 நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடாகும்

மின் முனைகளுக்கு நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்துதல் (அல்லது) மின்முனை அழுத்தத்தின் மீது மின் பொருளின் செறிவு ஏற்படுத்தும் மாறுதல்

தனது அயனிகளோடு சமநிலையிலிருக்கும் ஓர் உலோகம் மின்முனையாகச் செயலாற்றுகையில் அது எலக்ட்ரான் ஏற்றம் பெறும் சமன்பாடு,

$M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M_{(s)}$ எனக் குறிக்கப்படும். நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டை மின் முனை அழுத்தங்களுக்கும் நீட்டித்தால்,

$$E_{(M^{n+}, M)} = E^0_{M^{n+}, M} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M_S}}{a_{M^{n+}}}$$

$$E_{(M^{n+}, M)} = E^0_{M^{n+}, M} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad [\because a_{M_S} = 1]$$

வினைவலிவுக்குப்பதில் தோராயமாகச் செறிவு ஈடுசெய்யப்பட்டால்,

$$E_{(M^{n+}, M)} = E^0_{M^{n+}, M} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

25°C வெப்பநிலையில் சோதனை நிகழ்த்தினால்,

$$R = 8.314 \text{ ஜூல்} \quad T = 298^\circ K \quad F = 96500 \text{ கூலம்.}$$

$$\therefore 25^\circ C \text{ ல் } \frac{2.303 RT}{F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{96500} = 0.0591 \text{ ஆகும்.}$$

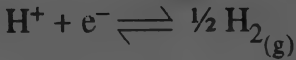
எனவே 25°C ல்

$$E_{(M^{n+}, M)} = E^0_{M^{n+}, M} + \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}] \text{ என எழுதலாம்.}$$

நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டைப் பல்வேறு மின்முனைகளுக்குப் பயன்படுத்தி மின்முனை அழுத்தம் கணக்கிடல்

ஹைட்ரஜன் மின்முனை

இம் மின்முனையில் நிகழும் எலக்ட்ரான் ஏற்ற வினை வருமாறு:



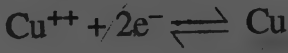
இவ்வினைக்கு நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு

$$E_{(H^+, \frac{1}{2}H_2)} = E^0_{(H^+, \frac{1}{2}H_2)} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[H_2]^{\frac{1}{2}}}{[H^+]}$$

$$= E^0_{(H^+, \frac{1}{2}H_2)} + \frac{2.303 RT}{F} \log [H^+] \quad \begin{matrix} 1 \text{ வ.ம.அ.ல்} \\ (\because [H_2] = 1) \end{matrix}$$

$$= E^0_{(H^+, \frac{1}{2}H_2)} - \frac{2.303 RT}{F} \text{ pH}$$

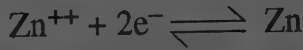
காப்பர் மின்முனை



நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு

$$\begin{aligned} E_{(\text{Cu}^{++}, \text{Cu})} &= E^0_{(\text{Cu}^{++}, \text{Cu})} - \frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{++}]} \\ &= E^0_{(\text{Cu}^{++}, \text{Cu})} + \frac{2.303 RT}{2F} \log [\text{Cu}^{++}] \quad (\because [\text{Cu}] = 1) \end{aligned}$$

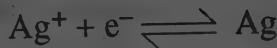
சிங்க் மின்முனை



நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு,

$$E_{(\text{Zn}^{++}, \text{Zn})} = E^0_{(\text{Zn}^{++}, \text{Zn})} + \frac{2.303 RT}{2F} \log [\text{Zn}^{++}]$$

Ag மின்முனை



நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு,

$$E_{(\text{Ag}^{+}, \text{Ag})} = E^0_{(\text{Ag}^{+}, \text{Ag})} + \frac{2.303 RT}{F} \log [\text{Ag}^{+}]$$

பொதுவாக வினையைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதினால்



அதாவது, ஆக்ஸிஜனேற்றநிலை + $ne^- \rightleftharpoons$ ஆக்ஸிஜனொடுக்க நிலை
(Oxidised State) (Reduced State)

$$E_{O,R} = E^0_{O,R} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Reduced State}]}{[\text{Oxidised State}]}$$

அதாவது

$$E_{O,R} = E^0_{O,R} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[e^- \text{ வழங்கி}]}{[e^- \text{ ஏற்பி}]}$$

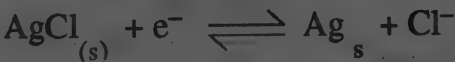
$$= E^0_{O,R} + \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[e^- \text{ ஏற்பி}]}{[e^- \text{ வழங்கி}]}$$

Fe^{3+} , Fe^{2+} ஏற்ற ஒடுக்க (Redox) மின்முனை



$$\therefore E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} + \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

சில்வர் - சில்வர் குளோரைடு மின்முனை



$$\begin{aligned}
 E_{\text{AgCl, Ag}} &= E^0_{\text{AgCl, Ag}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ag}_{(s)}] [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(s)}]} \\
 &= E^0_{\text{AgCl, Ag}} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-] \\
 &= E^0_{\text{AgCl, Ag}} - \frac{2.303RT}{F} \log [\text{Cl}^-]
 \end{aligned}$$

குளோரின் மின்முனை

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} + e^- &\rightleftharpoons \text{Cl}^- \\
 E_{\frac{1}{2}\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} &= E^0_{\frac{1}{2}\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}} \\
 &= E^0_{\frac{1}{2}\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} - \frac{2.303RT}{F} \log [\text{Cl}^-]
 \end{aligned}$$

காலமல் மின்முனை

$$\begin{aligned}
 \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + 2e^- &\rightleftharpoons 2\text{Hg}_{(l)} + 2\text{Cl}^- \\
 E_{\text{cal}} &= E^0_{\text{cal}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Hg}]^2 [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Hg}_2\text{Cl}_{2s}]} \\
 &= E^0_{\text{cal}} - \frac{2.303RT}{F} \log [\text{Cl}^-]
 \end{aligned}$$

நியம மின்முனை அழுத்தங்களின் வரிசை அமைப்பு (அல்லது) மின்வேதி வரிசையும் அதன் முக்கியத்துவமும்

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு மின் முனையின் மின்னழுத்தம் அதைச் சூழ்ந்துள்ள கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் செறிவைப் பொறுத்ததாகும். பல்வேறு மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்களை ஒப்பிடும்பொருட்டு அயனிகளின் செறிவு 1 ஆகவும், வெப்பநிலை 25°C ஆகவும் இருக்கும்போதுள்ள திட்ட மின்முனை மின்னழுத்தம் (E^0) பயன்படுத்தப்படுகிறது. பல்வேறு மின்முனைகளின் திட்ட ஒடுக்க மின்னழுத்தங்களின் மதிப்புகள் அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன. இவ்வாறு திட்ட ஒடுக்க மின்னழுத்த மதிப்புகள் ஏறு வரிசையில் அடுக்கப்படின், அது மின்வேதி வரிசை (Electro Chemical Series) எனப்படுகிறது.

மின்முனை	மின்முனைவினை (ஒடுக்கம்வினை)	E^0 ஒடுக்கம்வோல்ட்
Li^+ / Li	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045
$\text{Ca}^{++} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.87
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cd}^{++} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.403
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136
$2\text{H}^+ / \text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)}$	-0.000
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0.15

$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0.337
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0.771
Ag^+ / Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0.779
$\text{Br}_2 / \text{Br}^-$	$\text{Br}_{2(l)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1.00
$\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1.360
F_2 / F^-	$\text{F}_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2.87

அட்டவணையில் பூஜ்யம் பெற்ற ஹைட்ரஜன் மின்முனை மையப் பகுதியில் அமைந்துள்ளது. நியம மின் முனை அழுத்தத்தின் மதிப்பு, அரைக்கல வினை எலக்ட்ரான் ஏற்ற மடைவதற்குரிய நாட்டத்தைக் குறிக்கும். அட்டவணையில் ஓர் அரை வினை எவ்வளவுக்கெவ்வளவு உயரத்தில் எழுதப்பட்டுள்ளதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு அவ்வினையில் e^- ஏற்றம் பெற்ற வடிவம் எலக்ட்ரானை வழங்கும் நாட்டம் அதிகம் பெற்றுள்ளது என அறியலாம். அதே போல் அரைவினை எவ்வளவு தாழ்த்தி எழுதப்பட்டுள்ளதோ அவ்வளவுக்கு அவ்வினையில் உள்ள எலக்ட்ரான் நீங்கிய பொருள் எலக்ட்ரான் ஏற்றம் பெறும் நாட்டம் அதிகம் என அறியலாம்.

அட்டவணையின் பயன்கள்

1. ஒரு பொருள் எந்த அளவிற்கு எளிதாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் அல்லது ஒடுக்கமடையும் என்பதை அறிந்து கொள்ளமுடிகிறது.

அ) நியம ஒடுக்க மின்னழுத்தம் நேர்க்குறி கொண்டிருந்தால் ஒடுக்க வினை தன்னிச்சையாக நிகழும்.

எடுத்துக்காட்டு

F_2 / F^- ன் ஒடுக்க மின்னழுத்தம் மிக அதிக நேர்க்குறியுடைய மதிப்பைப் பெற்றிருப்பதால் அதிக ஒடுக்கமடையும் தன்மையைப் பெற்றிருக்கிறது.

ஆ) ஒடுக்க மின்னழுத்தம் எதிர்க்குறி கொண்டிருந்தால், எதிர்வினை (ஏற்றவினை) தன்னிச்சையாக நிகழும். ஒடுக்க மின்னழுத்தம் மிக உயர்ந்த எதிர்க்குறியுடைய மதிப்பைப் பெற்ற Li / Li^+ மின்முனைக்கு எலக்ட்ரானை இழக்கும் தன்மை அதிகம் உள்ளது.

2. ஓர் உலோகம் மற்றோர் உலோகத்தை அதன் கரைசலிலிருந்து இடப்பெயர்ச்சி செய்தல்

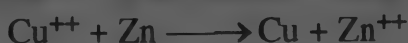
ஒடுக்க மின்னழுத்தம் அதிகம் பெற்ற உலோகங்களை ஒடுக்க மின்னழுத்தம் குறைவாகப் பெற்ற உலோகங்கள் இடப்பெயர்ச்சி செய்கின்றன. Li மிகக் குறைந்த ஒடுக்க மின்னழுத்தத்தைப் பெற்றிருப்பதால், எல்லா உலோக உப்புக் கரைசல்களிலிருந்தும் உலோகத்தை வீழ்ப்படிவாக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு

$$அ) E^0_{(Cu^{2+}, Cu)} = + 0.36 \text{ volt}$$

$$E^0_{(Zn^{++}, Zn)} = - 0.76 \text{ volt}$$

Cu^{++} எலக்ட்ரான் ஏற்றமடையும் நாட்டம், Zn^{++} ஐவிட அதிகம். எனவே Zn , உலோகத்துண்டுகளை, Cu^{++} அயனிக் கரைசலில் போட்டால் Zn கரைகிறது. Cu படிக்கிறது.



இதற்கு மாறான, பின்வினை நிகழ்வதில்லை.

ஆ) ஹாலஜன்களின் ஒடுக்க மின்னழுத்தம் $F > Cl > Br > I$ என்ற வரிசையிலிருப்பதால், ஹாலைடு உப்புக்கரைசல் வழியாக,

அந்த ஹாலஜனைவிட ஒடுக்கமடையும் தன்மை அதிகம் உள்ள ஹாலஜனைச் செலுத்தி ஹாலஜன் வாயுவை வெளியேற்றலாம்.

எடுத்துக்காட்டு

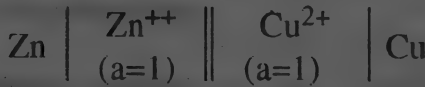
ஃப்ளூரின் வாயு, Cl^- , Br^- , I^- உப்புக்கரைசல்களிலிருந்து முறையே Cl_2 , Br_2 , I_2 வாயுக்களை வெளியேற்றுகிறது. இதுபோல Cl_2 வாயு, Br^- மற்றும் I^- அயனிக் கரைசல்களிலிருந்து, Br , I அணுக்களை இடப்பெயர்ச்சி செய்யும். Br_2 அயோடைடு உப்புக் கரைசலிலிருந்து I_2 ஐ வெளியேற்றும்.

3. ஒரு மின்கலத்தின் நியம மின்னியக்க விசையைக் கணக்கிடப் பயன்படுகிறது.

ஒரு மின்கலத்தின் நேர் மற்றும் எதிர் மின்முனைகளின் நியம மின்னியக்க விசைகள் அட்டவணையிலிருந்து தெரிவதால் மின் கலத்தின் நியம மின்னியக்கவிசையைக் கணக்கிட முடியும்.

எடுத்துக்காட்டு

டானியல் மின் கலத்தை எடுத்துக் கொள்வோம்.



இம் மின்கலத்தில் Zn மின்முனை ஏற்றமடைகிறது. Cu மின்முனை ஒடுக்கமடைகிறது.

$$\text{கலத்தின் மின்னியக்க விசை } E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{anode}}^0 + E_{\text{cathode}}^0$$

$$= \left\{ \begin{array}{c} \text{நேர்மினை ஏற்ற} \\ \text{மின்னழுத்தம்} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{எதிர்மின்முனை ஒடுக்க} \\ \text{மின்னழுத்தம்} \end{array} \right\}$$

$$= \left\{ \begin{array}{c} \text{எதிர்மின்முனை ஒடுக்க} \\ \text{மின்னழுத்தம்} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{நேர்மின்முனை ஒடுக்க} \\ \text{மின்னழுத்தம்} \end{array} \right\}$$

∴ $E^0_{\text{cell}} = E^0_R - E^0_L$ (அனைத்தும் ஒடுக்க மின்னழுத்தங்களாகும்)

$$= +0.34 - (-0.76)$$

$$= 1.1 \text{ வோல்ட்}$$

4. மின்கல வினை தன்னிச்சையானதா என்பதைக் கண்டறிதல்

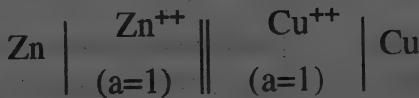
$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

இச் சமன்பாட்டின்படி, E^0 நேர்க்குறி ஆக இருந்தால் ΔG^0 மதிப்பு எதிர்க்குறி ஆக இருக்கும்; வினை தன்னிச்சையாக நிகழும். E^0 மதிப்பு எதிர்க்குறி பெற்றிருந்தால் ΔG நேர்க்குறி பெறும். எனவே வினை தன்னிச்சையாக நிகழாது. $E^0 = 0$ என்றால் $\Delta G^0 = 0$ ஆகும். எனவே கலவினை சமநிலையை அடைந்து விட்டது என்று பொருள்.

ΔG^0	E^0	கலவினை
-	+	தன்னிச்சையாக நிகழும்
0	0	சமநிலை வினை
+	-	தன்னிச்சையாக நிகழாது

எடுத்துக்காட்டு

டானியல் மின்கலம்



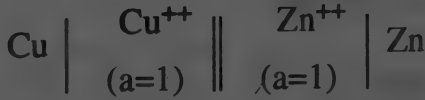
கலவினை, $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \longrightarrow \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$

$$E^0_{\text{cell}} = E^0_R - E^0_L = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ வோல்ட்}$$

$$\therefore \Delta G^0 = -nFE^0 = -2 \times 96500 \times 1.1 \text{ ஜூல்}$$

$\Delta G^0 = -ve$ எனவே இவ்வினை தன்னிச்சையாக நிகழும்.

மாறாக,



என்ற மின்கலத்தை எடுத்துக்கொண்டால், கலவினை வருமாறு



$$E^0_{\text{cell}} = E^0_R - E^0_L$$

$$= -0.76 - 0.34 = -1.1 \text{ வோல்ட்}$$

E^0 மதிப்பு எதிர்க்குறி பெற்றிருப்பதால், ΔG நேர்க்குறியைப் பெறும். எனவே $\text{Cu} + \text{Zn}^{++} \rightarrow \text{Cu}^{++} + \text{Zn}$ என்ற வினை தன்னிச்சையாக நிகழாது.

5. நியம இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம் அல்லது பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடுதல்

கல மின்னியக்க விசையை (நிம நிலையில்), அட்டவணையிலுள்ள மின்முனை மின்னழுத்தங்களிலிருந்து கணக்கிட முடியும். எனவே $\Delta G^0 = -nFE^0$ என்ற சமன்பாட்டிலிருந்து ΔG^0 மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

எடுத்துக்காட்டு

டானியல் கலத்தின் மின்னியக்கவிசை $E^0 = +1.1$ வோல்ட்

$$\Delta G^0 = -2 \times 96500 \times 1.1 \text{ ஜூல்கள்}$$

6. ஒரு வினையின் சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடுதல்

அட்டவணையின் உதவியுடன் ΔG^0 மதிப்பைக் கணக்கிட முடியுமாதலால், சமநிலை மாறிலி K ன் மதிப்பை, $\Delta G^0 = -RT \ln K$ என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம்.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -RT \ln K$$

$$\% \log K = \frac{nFE^0}{2.303 RT}$$

எ.கா $Cd + Cu^{++} \rightleftharpoons Cu + Cd^{++}$ என்ற வினை நிகழும் மின்கலத்தின் E^0 மதிப்பு + 0.74 வோல்ட்

$$\% \log K = \frac{2 \times 96500 \times 0.74}{2.303 \times 8.314 \times 298}$$

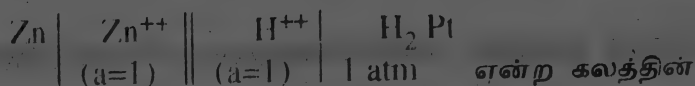
இதிலிருந்து K ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

7. உலோகங்கள் நீர்த்த அமிலங்களிலிருந்து H_2 வெளியேற்றுமா எனக்கூறலாம்

மின் வேதி வரிசையில், H_2 க்கு மேலுள்ள உலோகங்கள், நீர்த்த அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு H_2 வாயுவை வெளியேற்றும்.

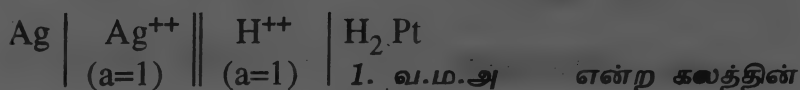
எடுத்துக்காட்டு

Zn , Ag போன்ற உலோகங்கள் நீர்த்த $H_2 SO_4$ உடன் வினைப்பட்டு H_2 வாயுவை வெளியேற்றுமா என்பதைக் கீழ்க்கண்டவாறு அறியலாம்.



$E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{R}} - E^0_{\text{L}} = 0 - (-0.76) = 0.76$ வோல்ட் எனவே கலவினையான $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{++} + \text{H}_2 \uparrow$ என்பது தன்னிச்சையாக நிகழும்.

மாறாக,

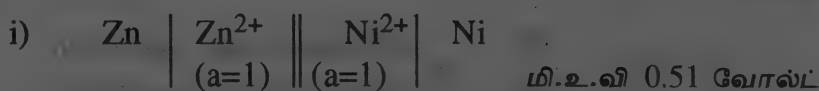


$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{R}} - E^0_{\text{L}} = 0 - 0.8 \text{ v} = -0.8 \text{ v} \text{ எனவே}$$

கலவினையான $\text{Ag} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2$ என்பது தன்னிச்சையாக நிகழாது.

தீர்வு செய்யப்பட்ட கணக்குகள்

1. சீழே இரண்டு மின்கலன்களின் மி.உ.வி கள் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. அவற்றிலிருந்து $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{++}$ மின் முனையின் மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக.



$$\text{மி.உ.வி } 0.49 \text{ வோல்ட், } E^0_{\text{SCE}} = 0.24 \text{ வோல்ட்}$$

2வது மின்கலத்தில்

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{R}}^0 - E_{\text{L}}^0$$

$$= E_{\text{SCE}}^0 - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$$

$$\therefore E_{\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}}^0 = 0.24 - 0.49 = -0.25 \text{ வோல்ட்}$$

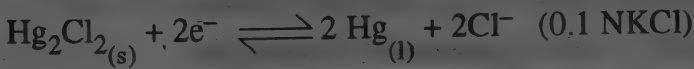
முதல் மின்கலத்தில்

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0$$

$$0.51 = -0.25 - E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0$$

$$\therefore E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ வோல்ட்}$$

2. கீழ்க்கண்ட மின்முனை வினையைப் பெற்ற காலமல் மின்முனையின் மின்னழுத்தத்தை 298⁰K ல் கண்டறிக வோல்ட் $E_{\text{cell}}^0 = 0.280$ வோல்ட் எனக் கொள்க.



தீர்வு

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{ஒடுக்கமடைந்த அமைப்பு})}{(\text{ஏற்றமடைந்த அமைப்பு})}$$

$$= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cl}^-]^2$$

$$= 0.280 - 0.0591 \log [10^{-1}]$$

$$= 0.3391 \text{ வோல்ட்}$$

3. $0.01M \text{ ZnSO}_4$ கரைசலில் அமிழ்த்தி வைக்கப்பட்ட Zn மின் முனையின் ஒற்றை மின்முனை அழுத்தத்தை 298^0K ல் கணக்கிடுக.

$$E^0_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = -0.763 \text{ வோல்ட்},$$

$$R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{மற்றும்}$$

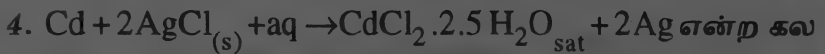
$$F = 96500 \text{ கூலம்}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}]$$

$$E = -0.763 + \frac{0.0591}{2} \log [10^{-2}]$$

$$= -0.763 - 0.0591$$

$$= -0.8221 \text{ வோல்ட்}$$



வினை உடைய

$\text{Cd}, \text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}_{\text{sat}} \mid \text{AgCl}_{(s)}, \text{Ag}$ என்ற கலத்தின் மி.உ.வி. 25^0C மற்றும் 0^0C வெப்பநிலைகளில் முறையே 0.6753, 0.6915 என்றால், இக்கல வினைக்கான இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம் (ΔG), என்தால்பி மாற்றம் (ΔH) மற்றும் என்ட்ரோபி மாற்றம் (ΔS) ஆகியவற்றை 25^0C ல் கணக்கிடுக.

தீர்வு

1. இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம் (ΔG)

$$-\Delta G = nFE$$

$$\% 25^{\circ}\text{Cல் } \Delta G = -2 \times 96500 \times 0.6753 \text{ ஜூல்கள்}$$

$$= -130333 \text{ ஜூல்கள்}$$

$$= -130.333 \text{ KJ}$$

2. என்தால்பி மாற்றம் (ΔH)

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

கொடுக்கப்பட்ட மின்கலத்தில், வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது மி.உ.வி குறைகிறது.

$\therefore \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ எதிர்குறியைப் பெறும்.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \frac{0.6753 - 0.6915}{298 - 273} = -\frac{0.0162}{25} = -0.000648 \text{ V K}^{-1}$$

$$0.6753 \text{ V} = -\frac{\Delta H}{2 \times 96500} + (298 \times -0.000648)$$

ஃ என்தால்பி மாற்றம் $\Delta H = -(0.6753 + 0.1931) \times 2 \times 96\,500$ ஜூல்கள்

$$= -1676012 \text{ J}$$

$$= -167.6012 \text{ KJ}$$

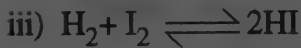
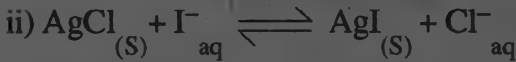
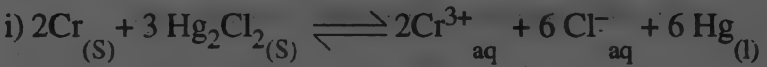
3. என்ட்ரோபி மாற்றம் (ΔS)

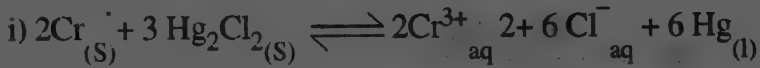
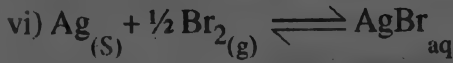
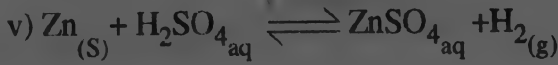
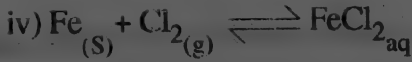
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$= \frac{-167.6012 - (-130.333)}{298}$$

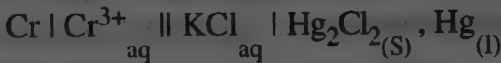
$$= -125.06 \text{ J.}$$

5. கீழ்க்கண்ட வேதிமாற்றங்கள் நடைபெறும் மின்கலன்களை எழுதி வினைக்கான நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டை எழுதுக





மின்கலம்

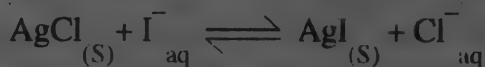


மி.உ.வி ஐக்கான நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு

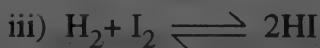
$$E = E^0 - \frac{RT}{6F} \ln [\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Cl}^{-}]^6$$

$$= E^0 - \frac{RT}{3F} \ln [\text{Cr}^{3+}] - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^{-}]$$

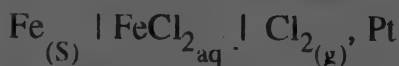
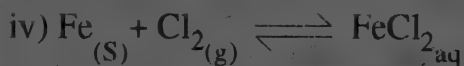
ii) மின்கல வினை



$$E_{\text{cell}} = E^0_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Cl}^{-}]}{[\text{I}^{-}]}$$



$$E_{\text{cell}} = E^0_{\text{cell}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{f^2_{\text{HI}}}{f_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{I}_2}}$$

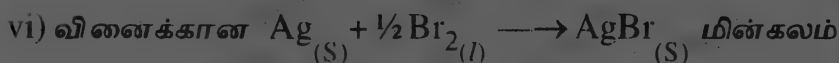


$$E_{\text{cell}} = E^0_{\text{cell}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Fe}^{++}] [\text{Cl}^-]^2}{f_{\text{Cl}_2}}$$

இதுபோலவே, v) வது வினைக்கான மின்கலம்,



$$E_{\text{cell}} = E^0_{\text{cell}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{++}] [f_{\text{H}_2}]}{[\text{H}^+]^2}$$



$E_{\text{cell}} = E^0_{\text{cell}}$ (ஏனெனில் வினையில் அனைத்துப் பொருட்களின் வினை வலிவுகள் ஒன்றாகும். அவை அனைத்தும் அவற்றின் இயல்பான நிலையில் உள்ளன)

6. $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{++} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ என்ற மின்கலனுக்கான i) மின்கல வினையை எழுதுக. காட்மியம் மின்முனையின் திட்ட ஒடுக்க மின்னழுத்தம் -0.403 வோல்ட் மற்றும் காப்பர் மின்முனையுடையது $+0.337$ வோல்ட் என்றால் மின் கலத்தின் திட்ட மி.உ.வி. மற்றும் திட்ட கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றங்களைக் கணக்கிடுக.

கலவினை



கலத்தின் மி.உ.வி

$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{R}} - E^0_{\text{L}}$$

$$= 0.337 - (-0.403) \text{ வோல்ட்}$$

$$= 0.740 \text{ வோல்ட்}$$

திட்ட கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம்

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$= -2 \times 96500 \times 0.740 \text{ ஜூல்கள்}$$

$$= -142820 \text{ ஜூல்கள்}$$

$$= \frac{-142820}{4,184 \times 1000} = 34.13 \text{ கி.கலோரி}$$

எனவே கலவினை i) $\text{Cd} + \text{Cu}^{++} \longrightarrow \text{Cd}^{++} + \text{Cu}$

ii) கலத்தின் திட்ட மி.உ.வி = 0.740 வோல்ட்

iii) கலவினையில் திட்ட கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம் } = 142.82 கி.ஜூ அல்லது 34.13 கி.கலோரி.

7. $E^0_{\text{Zn}^{++}, \text{Zn}} = -0.76 \text{ v}$; $E^0_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}} = -0.44 \text{ v}$ என்றால் இதனைப் பயன்படுத்தித் தானாகவே வினைபுரியும் ஒரு மின்கலத்தை அமைக்கவும். இந்த மின்கலத்தின் தி.மி.உ விசையைக் கணக்கிடவும்.

$$E^0_{\text{Zn}^{++}, \text{Zn}} = -0.76 \text{ v}$$

$$E^0_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}} = -0.44 \text{ v}$$

இரண்டு மின் முனைகளில் ஒடுக்க மின்னழுத்தம் அதிகம் பெற்ற $\text{Fe} | \text{Fe}^{++}$ மின் முனை ஒடுக்கமடையும் தன்மை அதிகம் பெற்றுள்ளது. எனவே $\text{Zn} | \text{Zn}^{++}$ நேர் மின்முனையாகவும் $\text{Fe} | \text{Fe}^{++}$ எதிர் மின்முனையாகவும் செயலாற்றுகின்றன.

மின்கலம்



$$\therefore E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{R}}^0 - E_{\text{L}}^0$$

$$= -0.44 - (-0.76)$$

$$0.76 - 0.44$$

$$= 0.32 \text{ வோல்ட்}$$

8. அடியிற்கண்ட குறிப்புகளைக் கொண்டு சிங்க் - காப்டர் கலத்தின் மி.உ.வி மதிப்பை 25°C ல் கணக்கிடுக. கலத்தின் திட்ட மி.உ.வி 1.1 வோல்ட் $[\text{Zn}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{Cu}^{++}] = 0.5 \text{ M}$.

கலவினை



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]}$$

$$= 1.1 - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96500} \log \frac{0.01}{0.5}$$

$$= 1.1 - 0.02955 \log \frac{0.01}{0.5}$$

$$= 1.1 - 0.2955 \times -2.6990$$

$$= 1.1 + 0.7975$$

$$= 1.8975 \text{ வோல்ட்}$$

9. $\text{Cd} | \text{Cd}^{++} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ என்ற கலத்தின் நியம மி.உ.வி ஐயும், கலவினையின் சமநிலை மாறிலியையும் 298°K ல் கணக்கிடுக ($E^0_{\text{Cu}^{++}, \text{Cu}} = 0.337 \text{ v}$; $E^0_{\text{Cd}^{++}, \text{Cd}} = -0.403 \text{ v}$)

$\text{Cd} \longrightarrow \text{Cd}^{++} + 2e^- \dots$ நேர் மின்முனையில் ஏற்ற வினை

$\text{Cu}^{++} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu} \dots$ எதிர் மின்முனையில் ஒடுக்க வினை

$\text{Cd} + \text{Cu}^{++} \longrightarrow \text{Cd}^{++} + \text{Cu} \dots$ மொத்த கலவினை

$$\therefore E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{R}} - E^0_{\text{L}}$$

$$= 0.337 - (-0.403) \text{ v}$$

$$= 0.74 \text{ வோல்ட்}$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$= -2 \times 96500 \times 0.74$$

$$= -142820$$

$$= -142.82 \text{ KJ}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln k$$

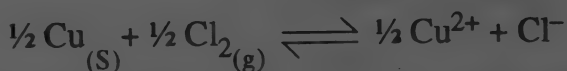
$$-142820 = -8.314 \times 298 \times 2.303 \log k$$

$$\therefore \log k = \frac{142820}{8.314 \times 298 \times 2.303} = 25.0304$$

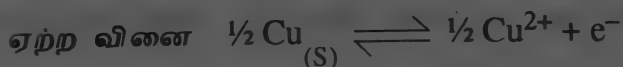
$$\therefore k = \text{Antilog } 25.0304$$

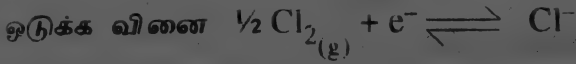
$$= 1.0725 \times 10^{25}$$

10. கீழ்க்கண்ட சமநிலை அமைப்பிற்கு, நியம மி.உ.வி நியம கிப்ஸ் கட்டில்லா ஆற்றல், சமநிலை மாறிலி ஆகியவற்றின் மதிப்பை 25°C ல் கணக்கிடுக

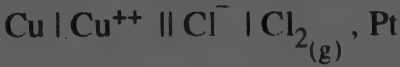


$$E^0_{\text{Cu}^{++}, \text{Cu}} = 0.34 \text{ v மற்றும் } E^0_{\frac{1}{2}\text{Cu}^{++}, \text{Cl}} = 1.36 \text{ v}$$





எனவே, நேர் மின்முனை காப்பர் மின்முனை; எதிர் மின்முனை குளோரின் மின்முனை. மின்கலம் வருமாறு



$$\therefore E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{R}} - E^0_{\text{L}}$$

$$= 1.36 - 0.34 = 1.02\text{v}$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$= -1 \times 96500 \times 1.02$$

$$= -98430 \text{ ஜூல்கள்}$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -RT \ln k$$

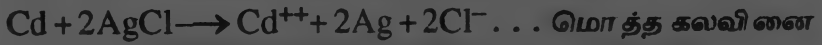
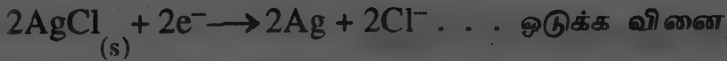
$$\therefore \log k = \frac{98430}{2.303 \times 298 \times 8.314} = 17.2507$$

$$\therefore k = 1.78 \times 10^{17}$$

10. $\text{Cd} | \text{CdCl}_2 | \text{AgCl}, \text{Ag}$ என்ற மின்கலத்தின்

மி.உ.வி 25°C ல் 0.6755v மி.உ.வி யின் வெப்பநிலைக்

குணகம் -0.00063 வோல்ட் டிகிரி. மின்கலத்தில் நிகழும் வினையை எழுதுக. இவ்வினைக்கான $\Delta G, \Delta H$, மற்றும் ΔS மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக.



i) $\Delta G = -nFE$

$$= -2 \times 96500 \times 0.6755$$

$$= -130371.5 \text{ ஜூல்கள்}$$

ii) என்தால்பி மாற்றம்

$$nFE = -\Delta H + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{அல்லது } \Delta H = nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - nFE$$

$$\Delta H = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - E \right]$$

$$= 2 \times 96500 [(298 \times -0.00065) - 0.6755]$$

$$= 2 \times 96500 \times 0.8632$$

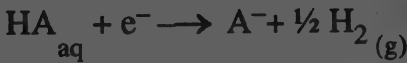
$$= -166605 \text{ ஜூல்கள்}$$

iii) என்ட்ரோப்பி மாற்றம்

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = 2 \times 96500 \times 0.00063$$

$$= 121.59 \text{ ஜூல் } \cdot \text{K}^{-1}$$

11. ஒரு கரிம அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி 25°C ல் 3.3×10^{-4} ஆக உள்ளது. அடியிற் கண்ட அரைவினையின் நியம மின்முனை அழுத்தத்தைக் கணக்கிடவும்.



$$E^0 = \frac{2.303 RT}{nF} \log k$$

$$= \frac{0.0591}{1} \log 3.3 \times 10^{-4} \left[\cdot 25^\circ\text{C} \text{ல் } \frac{2.303 RT}{F} = 0.0591 \right]$$

$$= 0.0591 (-3.4815)$$

$$= -0.2058 \text{ வோல்ட்}$$

மேற்கோள் மின்முனைகள் (Reference electrodes)

சோதனை மூலம் ஒரு மின்கலத்தின் மின்னியக்க விசையை அளந்தறிய முடியுமே ஒழிய, ஓர் அரைக்கலத்தின் (ஒரு மின்முனையின்) தனி மின்முனை மின்னழுத்தைக் கணக்கிட முடியாது. எனவே இரண்டு அரைக்கலங்களைக் கொண்ட மின்கலத்தை உருவாக்கும்போது, அதில் ஒன்றை மேற்கோள் மின்முனையாக அமைத்துக் கொள்கிறோம்.

ஒரு நல்ல மேற்கோள் மின்முனை என்பது,

i) மீண்டும் மீண்டும் உருவாக்கக் கூடியதாக,

ii) எளிதில் அமைக்கப்படக்கூடியதாக,

iii) நீண்ட நேரத்திற்குப் பயன்படுத்தக் கூடியதாக,

iv) உப்புப் பாலம் தேவையற்றதாக இருத்தல்வேண்டும். பொதுவாக மேற்கோள் மின்முனைகளாகக் கீழ்க்கண்ட மின்முனைகள் பயன் படுகின்றன.

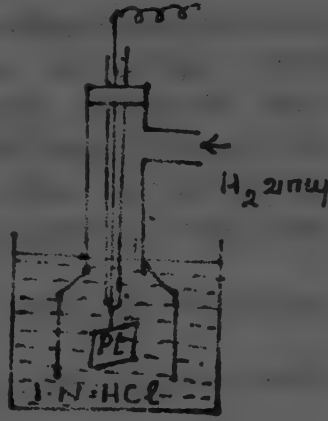
1) திட்ட ஹைட்ரஜன் மின்முனை

2) காலமல் மின்முனை

3) சில்வர் - சில்வர் குளோரைடு மின்முனை

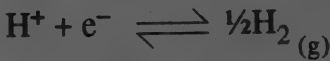
திட்ட ஹைட்ரஜன் மின்முனை (Standard Hydrogen Electrode SHE)

இம் மின்முனை முதன்மை மேற்கோள் மின்முனையாகும். எல்லா மின்முனைகளும் ஹைட்ரஜன் மின்முனையுடன் இணைக்கப்படும்போது உருவாகும் மின்கலங்களின் மின் உந்து விசையே அந்தந்த மின்முனைகளின் ஒற்றை மின்முனை அழுத்தங்களாகும்.



1N, HCl அமிலக் கரைசலைத் தொட்டுக் கொண்டுள்ள Pt, மின்முனையின் மீது ஒரு வ.ம அழுத்தத்தில் உள்ள தூய ஹைட்ரஜன் வாயு செலுத்தப்படுமாயின் அத்தகைய அமைப்பு திட்ட ஹைட்ரஜன் மின்முனை (SHE) அல்லது நார்மல் ஹைட்ரஜன் மின்முனை (NHE) எனப்படுகிறது.

மின்முனையின் பரப்பில் பின்வரும் சமநிலை நிலவுகிறது



நடைமுறை மரபில் (SHE)ன் மின்னழுத்தம் பூஜ்யம் எனக் கொள்ளப்படுகிறது.

தனி மின்முனை அழுத்தத்தை அளவிட திட்ட ஹைட்ரஜன் மின்முனை, ஒரு மேற்கோள் மின்முனையாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஆனால் SHE ஐ அமைப்பது கீழ்க்கண்ட காரணங்களால் கடினமானதாகும்.

1. H^+ அயனியின் வினை வலிமை எப்போதும் 1 ஆகப் பேணுவது கடினம்.
2. H_2 ன் அழுத்தத்தை 1 வ.ம. ஆகப் பேணுவது கடினம்.
3. ஹைட்ரஜன் வாயு மிகத் தூய்மையானதாக இருத்தல்

வேண்டும். மாசுகள் இருப்பின், SHE ல் உள்ள பிளாட்டினம் உலோகத்திற்கு அது நஞ்சாகச் செயல்படும்.

இந்த இடர்பாடுகளைத் தவிர்க்கத் துணை மேற்கோள் மின்முனைகள் அல்லது இரண்டாம்நிலை மேற்கோள் மின்முனைகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. துணை மேற்கோள் மின்முனைகளாக i) காலமல்மின் முனை ii) Ag, AgCl மின்முனை போன்றவை செயல்படுகின்றன.

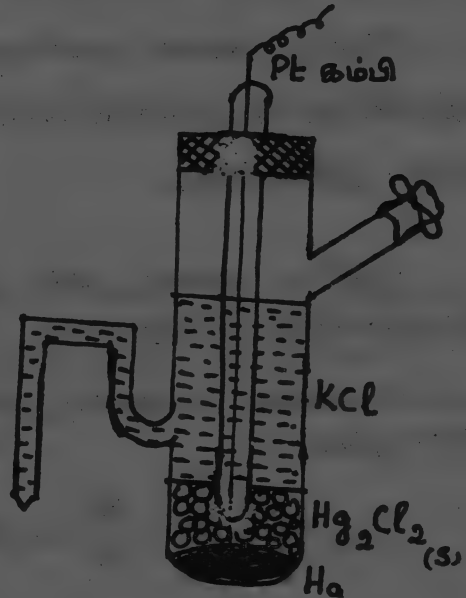
காலமல் மின்முனை (Calomel Electrode)

இரண்டு பக்கங்களிலும் பக்கக்குழாய்கள் கொண்ட ஒரு கண்ணாடிக் குழாயின் அடிப்பாகத்தில் தூய மெர்க்குரி எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. அதற்கு மேல் Hg_2Cl_2 திண்மம் (காலமல்) வைக்கப்பட்டு இருக்கிறது. 0.1 N அல்லது 1N அல்லது புரித KCl கரைசல் எஞ்சிய பகுதியில் நிரப்பப்படுகிறது. மின் தொடர்பிற்காக Pt கம்பி பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது.

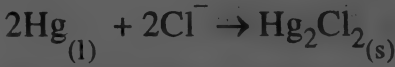
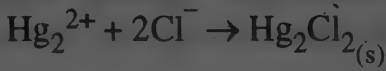
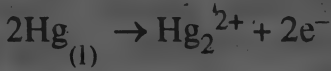
காலமல் மின் முனையைப் பயன்படுத்துவதன் அனுகூலங்கள் :

i) இந்த மின் முனையைத் தயார் செய்வது சுலபம்.

ii) அதிக நேரத்திற்கு மேற்கொண்டு கவனம் செலுத்தாமல் வைத்துக் கொள்ளலாம்.

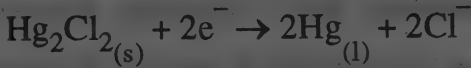


இம்மின்முனையை நேர்மின் முனையாகப் பயன்படுத்தும் போது, நிகழும் ஏற்றவினை.



Hg_2^{2+} அயனிகள் KCl கரைசல் தரும் அயனிகளோடு இணைந்து $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ ஐத் தரும். எனவே கரைசலிலுள்ள Cl^- அயனிச் செறிவு குறையும்.

மின்முனை எதிர்மின்முனையாகச் செயல்படும்போது,



$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ லுள்ள மெர்க்குரஸ் அயனி எலக்ட்ரான் ஏற்றமடைந்து Hg ஆக மாறும் அதே வேளையில், Cl^- அயனிகளின் செறிவு அதிகரிக்கிறது.

எனவே காலமல் மின் முனை Cl^- அயனிகளுடன் மீள்தன்மையைப் பெற்றுள்ளன.

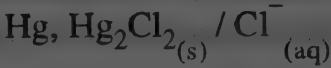
நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டின்படி இம்மின்முனையின் மின்னழுத்தம், E,

$$E_{\text{cal}} = E_{\text{cal}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cl}^-]$$

ஆகும், இச்சமன்பாட்டிலிருந்து மின்முனையழுத்தம் KCl ன் செறிவைப் பொறுத்திருப்பது புலனாகிறது.

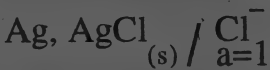
KCl கரைசலின் செறிவு	மின்முனையின் பெயர்	மின்முனை அழுத்தம் வோல்ட்
0.1 N	டெஸி நார்மல் காலமல் மின்முனை	+0.3325
1 N	நார்மல் காலமல் மின்முனை	+0.2810
பூரித்	பூரித காலமல் மின்முனை.	+0.2422

இந்த மின்முனைகைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிக்கலாம்.

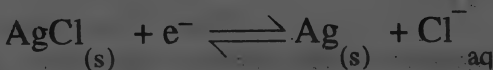


2 Ag, AgCl மின்முனை

இந்த மின்முனையில் வெள்ளிக்கம்பி சில்வர் குளோரைடு பூச்சினால் பூசப்பட்டு KCl அல்லது HCl அமிலக் கரைசலில் மூழ்கி வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. Cl^- அயனிக் கரைசலின் அடர்வு ஓரலகாகும். மின் முனையைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிக்கலாம்.



இம் மின்முனையின் ஒடுக்க மின்னழுத்தம் H_2 மின்முனை அளவு கோல்படி +0.2225 வோல்ட் ஆகும். இம் மின்முனை Cl^- அயனிகளுடன் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி மீளும் தன்மையைப் பெற்றிருக்கிறது.



மின்முனை அழுத்தத்திற்கான நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு,

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln [Cl]$$

மின்பகுளியின் வினைவலிவும், அயனிகளின் சராசரி அயனிவினை வலிவும்

மின்பகுளியின் வினைவலிவு அதன் செறிவுடன் நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும். மின்பகுளியின் செறிவு 'a' எனவும் அடர்வு 'c' எனவும் கொண்டால் $a \propto c$ அல்லது $a = \gamma c$ இங்கு γ வினைவலிவுக் குணகம் எனப்படும். ஒரு மின் பகுளிக்கரைசலிலுள்ள தனித்த அயனிகளின் வினைவலிவுகளைச் சோதனை மூலம் கண்டறிய முடியாது. மின்பகுளியின் வினைவலிவு 'a' மற்றும் சராசரி வினைவலிவு a_{\pm} , ஆகியவற்றைத்தான் சோதனை மூலம் கண்டறிய முடியும்.

HCl போன்ற ஒரிணைதிறன் அயனிகளைக் கொண்ட மின்பகுளிக்கரைசலை எடுத்துக் கொள்வோம். கொடுக்கப்பட்ட செறிவுக் கரைசலில் a_+ , a_- என்பன முறையே அயனிகளின் கற்பித அயனி வினைவலிவு எனக் கொள்வோம். இந்நிலையில் மின்பகுளியின் வினைவலிவு $a = a_+ a_-$ என்ற சமன்பாட்டின் மூலமும், சராசரி வினைவலிவு $a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-}$ என்ற சமன்பாட்டின் மூலமும் வரையறுக்கப்படுகின்றன.

$$\therefore a = a_{\pm}^2 = a_+ \cdot a_-$$

சராசரி வினைவலிவுக் குணகம்

$Mx Ay$ என்ற மின்பகுளி கீழ்க்கண்டவாறு அயனியாவதாகக் கொள்வோம்.



'm' மோலால் செறிவுள்ள கரைசலில் நேர்மின் அயனி மற்றும் எதிர்மின் அயனிகளின் செறிவுகள் முறையே m_+ மற்றும் m_- எனக் கொண்டால்,

$m_+ = xm$ மற்றும் $m_- = ym$ ஆகும்.

அயனிகளின் வினைவலிவுகள்

$a_+ = \gamma_+ m_+$ மற்றும் $a_- = \gamma_- m_-$

இங்கு γ_+ = நேர்மின் அயனியின் வினைவலிவுக்குணகம்

γ_- = எதிர்மின் அயனியின் வினைவலிவுக் குணகம்

$Mx Ay$ என்ற மின் பகுதியின் வினைவலிவு a எனவும் அதிலுள்ள அயனிகளின் வினைவலிவுகள் a_+ மற்றும் a_- எனவும் கொண்டால்

$$a = (a_+)^x (a_-)^y = (a_{\pm})^{x+y} \dots\dots (1)$$

$$= (\gamma_+ m_+)^x (\gamma_- m_-)^y$$

$$= (\gamma_+ xm)^x (\gamma_- ym)^y$$

$$= x^x \cdot y^y (m\gamma_{\pm})^{x+y} \dots\dots (2)$$

γ_{\pm} இங்கு என்பது அயனிகளின் சராசரி வினைவலிவுக் குணகம் ஆகும். இதன் மதிப்பு $(\gamma_{\pm})^{x+y} = \gamma_+^x \cdot \gamma_-^y$

HCl , $NaCl$ போன்று ஓரிணைதிறன் கொண்ட அயனிகள் உள்ள மின்பகுலிக்கரைசல்களுக்கு $x = 1$ மற்றும் $y = 1$

சமன்பாடு 1ன்படி

$$a = (a_{\pm})^{x+y}$$

$$= (a\pm)^{1+1} = (a\pm)^2$$

சமன்பாடு 2ன்படி

$$a = (m\gamma\pm)^2$$

கொடுக்கப்பட்ட செறிவு (m) தெரிந்த கரைசலுக்குச் சோதனை மூலம் a மதிப்பு அல்லது $a\pm$ மதிப்புகளைக் கண்டறியலாம். எனவே சராசரி வினைவலிவுக் குணகத்தின் மதிப்பைக் ($\gamma\pm$) கணக்கிடலாம்.

ஒரிணைதிறன் ஈரிணைதிறன் மின்பகுளிக்கு,

(எ.கா Na_2SO_4), $x = 2$, $y = 1$ எனவே

சமன்பாடு 1ன்படி

$$a = (a\pm)^{2+1} = (a\pm)^3$$

சமன்பாடு 2ன்படி

$$a = 2^2 \cdot (m\gamma\pm)^{2+1}$$

$$a = 4m^3\gamma\pm^3 \text{ ஆகும்}$$

செறிவு மின்கலன்கள் (Concentrations cells)

அடர்வுக் கலன்களின், மின்கலத்தில் அடர்வு அதிகமான பகுதியிலிருந்து, அடர்வு குறைவான பகுதிக்கு பொருள் பெயர்ச்சியடைவதால் ஏற்படும் இயல்பு ஆற்றல் குறைவு மின்னாற்றலாக மாறுகிறது.

அடர்வுக் கலன்களைக் கீழ்க்கண்டவாறு வகைப்படுத்தலாம்.

அடர்வுக் கலன்கள்

மின்முனை அடர்வுக்கலன்கள்
(Electrode Concentration cells)

மின்பகுளி அடர்வுக்கலன்கள்
(Electrolyte Concentration cells)

மின்பெயர்ச்சிமையகலன்கள் மின்பெயர்ச்சி அற்ற கலன்கள்
(cells with transference) (cells without transference)

இரசக்கலவைமின்முனை
அடர்வுக் கலன்கள்
(Amalgam electrode
concentration cells)

வாயுமின்முனை
அடர்வுக் கலன்கள்
(Gas electrode
concentration cells)

மின்முனை அடர்வுக் கலன்கள்

இவ்வகைக் கலன்களில் வெவ்வேறு அடர்வுடைய மின்முனைகள் அதன் உப்புக் கரைசலில் அமிழ்த்தப்பட்டிருக்கும்.

1. இரசக்கலவை அடர்வுக் கலன்கள்

பாதரசத்துடன் சேர்ந்த உலோகத்தின் அடர்வு மாறுபாடுகிறது. வெவ்வேறு அடர்வுடைய சிங்க் இரசக்கலவை மின்முனை ZnSO_4 கரைசலில் அமிழ்த்தப்பட்ட மின்கலம் இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும்.



மின்கலம் செயல்படும் போது இடப்புறம் மின்முனையில் (நேர்மின் முனை) நிகழும் வினை,



மின்முனையின் மின்னழுத்தம்

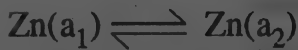
$$E_{\text{Zn}, \text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Zn}, \text{Zn}^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_1} = E_1$$

வலப்புறம் எதிர்மின்முனையில் நிகழும் வினை



ன்னழுத்தம் $E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_{\text{Zn}^{++}}} = E_2$

மொத்த மின் கலவினை



மின்கலத்தின் மின்னியக்க விசை

$$E_{\text{Cell}} = E_1 + E_2$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}, \text{Zn}^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_1} + E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_{\text{Zn}^{++}}} \\ = - \frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{a_2}{a_1} \end{aligned}$$

$$E_{\text{Cell}} = \frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{a_1}{a_2}$$

மேற்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து, கலத்தின் / மி.உ.வ். இரசக்கலவையின் அடர்வைச் (a_1, a_2) சார்ந்திருப்பது தெரிகிறது. E நேர்க்குறியுடையதாக இருக்க $a_1 > a_2$, $E = +ve$ ஆக இருந்தால்

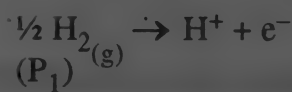
$\Delta G = -ve$ ஆக இருக்கும். எனவே மாற்றம் தன்னிச்சையாக நிகழும்.

வாயு அடர்வுக் கலன்கள்

இங்கு பயன்படும் வாயு மின்முனைகளில் வாயுவின் அழுத்த மாறுபாட்டால் மின்னாற்றல் தோற்றுவிக்கப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டு

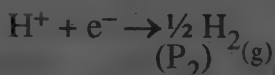


நேர்மின் முனையில் வினை,



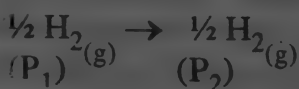
$$\therefore E_{(\frac{1}{2} \text{H}_2, \text{H}^+)} = E^0_{(\frac{1}{2} \text{H}_2, \text{H}^+)} - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{a_{\text{H}^+}}{P_1^{1/2}}$$

எதிர்மின் முனையில் வினை,



$$\therefore E_{(\text{H}^+, \frac{1}{2} \text{H}_2)} = E^0_{(\text{H}^+, \frac{1}{2} \text{H}_2)} - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{P_2^{1/2}}{a_{\text{H}^+}}$$

மொத்த கல வினை,



கலத்தின் e.m.f.

$$E_{\text{Cell}} = E_a + E_c$$

$$= E^0_{(\frac{1}{2}\text{H}_2, \text{H}^+)} - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_{\text{H}^+}}{P_1^{1/2}} + E^0_{(\text{H}^+, \frac{1}{2}\text{H}_2)} - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{P_2^{1/2}}{a_{\text{H}^+}}$$

$$= \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{P_1^{1/2}}{P_2^{1/2}}$$

$$E_{\text{cell}} = \frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{P_1}{P_2}$$

1. இதிலிருந்து கலமின் உந்துவிசை வாயுமின்முனையின் குமிழியிடப்படும் வாயுவின் அழுத்தத்தைப் பொறுத்திருப்பது தெரிகிறது.

2. இவ்வினை தன்னிச்சையாக நிகழ E_{cell} நேர்க்குறி பெற்றிருத்தல் வேண்டும். எனவே $p_1 > p_2$ ஆக இருக்க வேண்டும்.

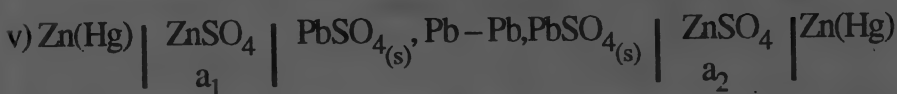
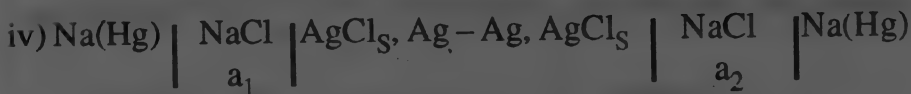
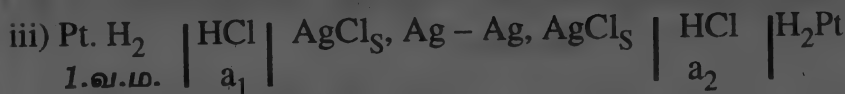
மின்பெயர்ச்சியிலா மின்பகுளிச் செறிவு மின்கலம்
(Concentration cells without transference)

இவ்வகை அடர்வுக்கலன்களில், உலோகம் அமிழ்த்தப்பட்ட இருவேறு அடர்வுடைய மின்பகுளிக்கரைசல்கள் மின்முனைகளாகப் பயன்படுகின்றன. இக்கரைசல்களுக்கிடையே நேரடித் தொடர்பில்லாமல், உப்புப் பாலத்தின் மூலமாகவோ, வேறு வழிகளிலோ இணைக்கப்பட்டிருப்பதால் பொருள் பரிமாற்றம் நேரடியாக நிகழ்வதில்லை. மறைமுகமாகப் பொருள் பரிமாற்றம் நிகழ்கிறது.

எடுத்துக்காட்டு



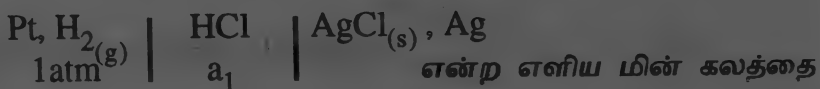
இவ்வகைக்கலன்களில், நேரடித் தொடர்பு உப்புப் பாலத்தால் தடுக்கப்படுகிறது.



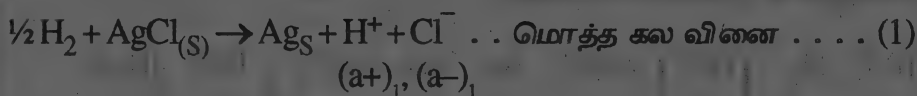
இவ்வகை மின் கலன்கள், இரண்டு எளிய மின்கலன்களின் இணைப்பினால் உருவாக்கப்படுகின்றன. இரண்டு வகை மின்கலன்களிலும், மின்பகுளிக் கரைசல்களுக்கிடையே நேரடித் தொடர்பு இல்லை.

மின்பெயர்ச்சியில்லா மின்கலன்களின் மின்னியக்கவிசை

மின்பகுளியிலுள்ள அயனிகளுடன் மீளும் தன்மை உள்ள எளிய மின்கலன்கள் இணைக்கப்பட்டு, பெயர்ச்சியில்லா மின்கலத்தை உருவாக்கலாம். சான்றாக,



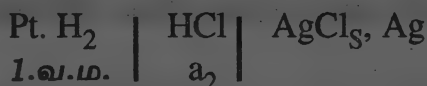
எடுத்துக் கொள்வோம். இடப்புறமுள்ள மின்முனை H^+ அயனியுடனும், வலப்புறம் உள்ள மின்முனை Cl^- அயனியுடனும் மீளும் தன்மை உடையது. இவ்வகை வேதி மின்கலத்தில் நிகழும் வினை வருமாறு:



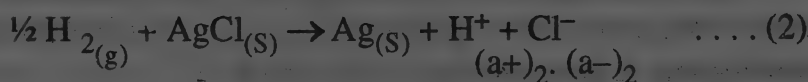
$$\text{இக்கலத்தின் மின்னியக்க விசை } E_1 = E^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}$$

$$= E^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log (a+)_1 \cdot (a-)_1$$

மின்பகுளிக் கரைசலின் அடர்வு மாறுபட்ட இதே போன்ற மற்றொரு வேதி மின்கலத்தை எடுத்துக் கொள்வோம்.

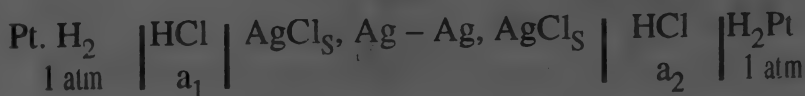


இக்கலத்தின் நிகழும் மொத்த வினை

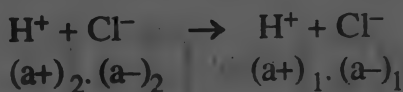


$$\therefore E_2 = E^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log (a+)_2 \cdot (a-)_2$$

இந்த இரண்டு மின்கலன்களையும் ஒன்றின் மி.உ.வி. மற்றதின் மி.உ.வி. ஐ எதிர்க்கும் வண்ணம் இணைத்தால், கீழ்க்கண்ட அடர்வுக்கலம் கிடைக்கும்.



இரண்டு மின்கலன்களும் எதிரெதிர் திசையில் இணைக்கப்பட்டிருப்பதால், இக்கலத்தின் மொத்த வினை, வினை (1) லிருந்து, வினை (2) ஐக் கழித்தால் கிடைக்கும்.



கலத்தின் மின் உந்துவிசை $E = E_1 - E_2$

$$\therefore E = \left[E^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log (a^+)_{1.} (a^-)_{1.} \right] - \left[E^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log (a^+)_{2.} (a^-)_{2.} \right]$$

$$= \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{(a^+)_{2.} (a^-)_{2.}}{(a^+)_{1.} (a^-)_{1.}}$$

$$E = \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{a_2}{a_1}$$

ΔG எதிர்க்குறி பெற, E நேர்க்குறி உடையதாக இருத்தல் வேண்டும். $\therefore a_2 > a_1$

$$\text{இச்சமன்பாட்டில் } a = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{H}^+}^2$$

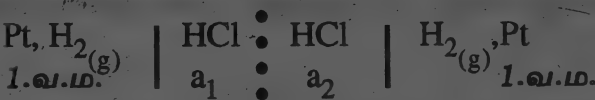
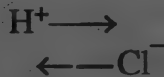
கரைசலின் செறிவு m ஆகவும் வினைவலிவுக் குணகம் γ ஆகவுமிருந்தால், $a_{H^+} = m\gamma$

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{[a_{H^+}]_2^2}{[a_{H^+}]_1^2} \\
 &= \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{m_2^2 \gamma_2^2}{m_1^2 \gamma_1^2} \\
 &= \frac{2 \times 2.303 RT}{F} \left[\log \left(\frac{m_2}{m_1} \right) + \log \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) \right]
 \end{aligned}$$

m_2, m_1 தெரிந்த நிலையில், γ_2, γ_1 விகிதத்தைக் கணக்கிடலாம். எனவே ஒரு அடர்வில் வினைவலிவுக் குணகத்தின் மதிப்புத் தெரிந்தால் பல்வேறு அடர்வுகளில் வினைவலிவுக் குணகங்களின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

மின்பெயர்ச்சியுடைய மின்கலன்கள் (Cells with transference)

a_1 மற்றும் a_2 வினைத்திறன்களை உடைய இரண்டு ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசல்களில் அமிழ்த்தப்பட்ட இரு ஹைட்ரஜன் மின்முனைகளை எடுத்துக் கொள்வோம். இரண்டு HCl அமிலக்கரைசல்களும் சீழே குறிப்பிட்டுள்ளபடி நேரடித் தொடர்புடையதாகக் கொள்வோம்.



இம்மின்கலத்தில் இடப்பக்க மின்முனை ஏற்றமடைகிறது. வலப்பக்க மின்முனை ஒடுக்கமடைகிறது.



இரண்டு கரைசல்களுக்கிடையே நேரடித் தொடர்புள்ளதால், மின்னோட்டம் பாயும்போது H^+ அயனிகள் எதிர்மின்முனையை நோக்கியும் Cl^- அயனிகள் நேர்மின் முனையை நோக்கியும் செல்கின்றன. H^+ அயனிகள் கொண்டு செல்லும் மின்னோட்டத்தின் அளவு t_+ ஆகவும், Cl^- அயனிகள் எடுத்துச் செல்லும் மின்னோட்டத்தின் அளவு t_- ஆகவும் உள்ளன.



நேர்மின் முனையில் நிகழும் மாற்றம்

H^+ அயனியின் அடர்வு அதிகரிப்பு = 1 கி.சமான் எடை
சமன்பாடு 3ன் படி H^+ அடர்வு குறைவு = t_+ கி.சமான் எடை
எனவே அயனியின் நிகர அடர்வு அதிகரிப்பு = $(1-t_+)$ கி.சமான் எடை
= t_- கி.சமான் எடை

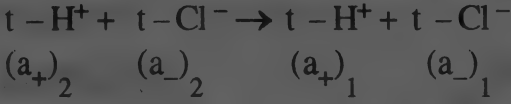
Cl^- அயனியின் அடர்வு அதிகரிப்பு
சமன்பாடு 4ன் படி } = t_- கிராம் சமான் எடை

எதிர்மின்முனையில் நிகழும் மாற்றம்

சமன்பாடு 2ன்படி H^+ அயனியின் அடர்வு குறைவு = 1 கி. சமான் எடை
சமன்பாடு 3ன்படி H^+ அயனியின் அடர்வு அதிகரிப்பு = t_+ கி. சமான் எடை
 $\therefore H^+$ அயனியின் அடர்வுக் குறைவு = $(1-t_+)$ = t_- கி.சமான் எடை

Cl^- அயனியின் அடர்வுக் குறைவு = t_- கி.சமான் எடை

இதனைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிக்கலாம்,



நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{வினைபொருள்}]}{[\text{வினைபடுபொருள்}]}$$

அடர்வுக்கலன்களுக்கு $E^0 = 0$

$$\therefore E = -t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_1 (a_-)_1}{(a_+)_2 (a_-)_2}$$

$$= t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2 (a_-)_2}{(a_+)_1 (a_-)_1}$$

$$= t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2^2}{(a_{\pm})_1^2}$$

$$= 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

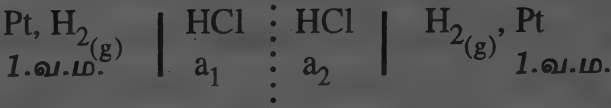
அல்லது $E = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$

திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் (Liquid junction potential)

பெயர்ச்சி உடைய செறிவு மின்கலம் ஒன்றை எடுத்துக்

கொள்வோம். செறிவுகளிலுள்ள வேறுபாட்டின் காரணமாக இரு கரைசல்களின் சந்திப்பில் ஒரு மின்னழுத்த வேறுபாடு உண்டாகிறது. இதுவே திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் (Liquid junction potential) அல்லது விரவுதல் மின்னழுத்தம் (Diffusion potential) எனப்படுகிறது.

நீர்மச் சந்தி மின்னழுத்தம் எவ்வாறு தோன்றுகிறது?



இந்த மின்கலத்தில் செறிவுமிக்க பக்கதிலிருந்து செறிவு குறைந்த பக்கத்திற்கு H^+ மற்றும் Cl^- அயனிகள் வெவ்வேறு திசைவேகத்தோடு நகரும் எனத் தெரியும். இங்கு Cl^- அயனிகளைவிட H^+ அயனிகள் விரைவாக விரவுகின்றன. எனவே அடர்வு குறைந்த பகுதி நேர்மின்னேற்றத்தையும், அடர்வு அதிகமான பகுதி எதிர்மின்னேற்றத்தையும் பெறுகின்றன. இதன் காரணமாக இரண்டு கரைசல்களுக்குமிடையேயான சந்திப்பில் ஒரு மின் ஈரடுக்கு தோன்றுகிறது. இந்த மின் ஈரடுக்கின் சந்திப்பில் தோன்றும் மின்னழுத்த வேறுபாடே திரவச் சந்தி மின்னழுத்தமாகும்.

திரவச்சந்தி மின்னழுத்தத்திற்கான சமன்பாடு

பெயர்ச்சி உடைய, பெயர்ச்சி அற்ற அடர்வுக் கலன்களின் மின்னியக்க விசையைக் கண்டறிவதன் மூலம் திரவச் சந்தி மின்னழுத்தைக் கணக்கிடலாம்.

பெயர்ச்சியுடைய மின்கலத்தின் மின்னியக்க விசை,

$$E_{W.T} = E_a + E_c + E_j$$

பெயர்ச்சியற்ற மின்கலத்தின் மின்னியக்கவிசை

$$E_{W.O.T} = E_a + E_c$$

எனவே $E_j = E_{W.T} - E_{W.O.T}$

ஆனால்

$$E_{W.T} = 2t_- \times \frac{RT}{F} \ln \frac{(a\pm)_2}{(a\pm)_1}$$

$$E_{W.O.T} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a\pm)_2}{(a\pm)_1}$$

$$E_j = 2t_- \times \frac{RT}{F} \ln \frac{(a\pm)_2}{(a\pm)_1} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a\pm)_2}{(a\pm)_1}$$

$$= (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a\pm)_2}{(a\pm)_1}$$

$$= [2t_- - (t_+ + t_-)] \frac{RT}{F} \ln \frac{(a\pm)_2}{(a\pm)_1}$$

$$E_j = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a\pm)_2}{(a\pm)_1}$$

மேற்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து திரவச் சந்தி மின்னழுத்தம் E_j மதிப்பு t_- மற்றும் t_+ மதிப்பைப் பொறுத்திருக்கும் எனத் தெரிகிறது.

i) $t_- = t_+$ ஆக இருந்தால் $E_j = 0$ எனவே திரவச் சந்தி மின்னழுத்தம் தவிர்க்கப்பட்டுவிடும்.

ii) $t_- > t_+$ ஆக இருந்தால், $E_j = +ve$ எனவே திரவச் சந்தி மின்னழுத்தம் கலத்தின் மின்னியக்க விசையை அதிகரிக்கும்.

iii) $t_- < t_+$ ஆக இருந்தால், $E_j = -ve$ எனவே திரவச் சந்தி மின்னழுத்தம் கலத்தின் மின்னியக்க விசையைக் குறைக்கிறது.

திரவச் சந்தி மின்னழுத்தத்தைத்-தவிர்த்தல்

பெயர்ச்சியுடன் கூடிய செறிவு மின்கலன்களில் உப்புப் பாலத்தைப் பயன்படுத்துவதன் மூலம் திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் தவிர்க்கப்படுகிறது. உப்புப்பாலம் என்பது KCl அல்லது NH_4NO_3 ஆல் பூரிதமாக்கப்பட்ட அகர் - அகர் ஜெல்லி நிரப்பப்பட்ட 'ப' வடிவக் கண்ணாடிக் குழாய் ஆகும். உப்புப் பாலங்களில் KCl அல்லது NH_4NO_3 பயன் படுத்துவதற்கான காரணம் : அவற்றில் நேர் மற்றும் எதிர்மின்னயனிகளின் மின் பெயர்ச்சி எண்கள் சமம்.

$$t_{K^+} = t_{Cl^-} \text{ மற்றும் } t_{NH_4^+} = t_{NO_3^-}$$

எனவே இவை உப்புப் பாலத்தில் பயன்படுத்தப்படும் போது திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் தவிர்க்கப்படுகிறது. மேலும் நேர்மின்முனையைச் சுற்றி நேர்மின்னயனிகளின் தேக்கமும், எதிர்மின்முனையைச் சுற்றி எதிர்மின்னயனியின் தேக்கமும் ஏற்படுவதைத் தவிர்க்க உப்புப் பாலத்திலுள்ள K^+ அயனிகள் எதிர்மின்முனையை நோக்கியும், Cl^- அயனிகள் நேர்மின் முனை நோக்கியும், சென்று மின்னேற்றத் தேக்கத்தை நீக்குகின்றன.

மின்பெயர்ச்சி உடைய மற்றும் மின்பெயர்ச்சி இல்லா அடர்வுக் கலன்களின் வேறுபாடுகள்

பெயர்ச்சியுடைய அடர்வுக்கலன்கள்	பெயர்ச்சியற்ற அடர்வுக்கலன்கள்
1. மின்பகுளிகள் ஒன்றுடன் ஒன்று நேரடித் தொடர்பு கொண்டுள்ளன.	இரு, வெவ்வேறு அடர்வுடைய மின்பகுளிக் கரைசல்களும் ஒன்றுடனொன்று நேரடித் தொடர்பு கொண்டிருக்கவில்லை.
2. அடர்வு அதிகம் உள்ள கரைசலிலிருந்து அடர்வுக் குறைவான கரைசலுக்கு அயனிகள் நேரடியாக இடம் பெயர்கின்றன.	அடர்வு அதிகம் உள்ள கரைசலிலிருந்து அடர்வு குறைவான கரைசலுக்கு அயனிகள் மறைமுகமாக இடம் பெயர்கின்றன.
3. கலத்தின் மின்னியக்கவிசை மதிப்பு, திரவச்சந்தி மின்னழுத்தத்தைப் பொறுத்திருக்கிறது	ஏதோ ஒரு வகையில் திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் தவிர்க்கப்பட்டு விடுவதால் கலத்தின் மின்னியக்க விசை மதிப்பு கணக்கிடும்போது திரவச்சந்தி மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டிய அவசியமில்லை.
அதாவது $E_{\text{Cell}} = E_a + E_c + E_j$	$E_{\text{Cell}} = E_a + E_c$
$E_{\text{W.T}} = t_- \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$	$E_{\text{W.O.T}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$

மின்னியக்கவிசை அளவுகளின் பயன்கள்

1. மின் இடப்பெயர்ச்சி எண்ணைக் கணக்கிடல்

பெயர்ச்சி உடைய மின்கலன்களின் மி.உ.வி.

$$E_{\text{W.T}} = t_- \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \dots\dots(1)$$

$$E_{W.O.T} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad \dots \dots (2)$$

சமன்பாடு 1ஐ சமன்பாடு 2 ஆல் வகுத்தால் l_- மதிப்புக் கிடைக்கும்.

$$\therefore t_- = \frac{E_{W.T}}{E_{W.O.T}}$$

எனவே குறிப்பிட்ட எதிர்மின் அயனியுடன் மீளும் தன்மை கொண்ட, பெயர்ச்சியுடைய மற்றும் பெயர்ச்சியற்ற மின்கலன்களை உருவாக்கி, அவற்றின் மின் உந்து விசைகளை அளந்து, அம்மதிப்புக்களிலிருந்து அந்த அயனியின் மின் இடப்பெயர்ச்சி எண் கண்டறியப்படுகிறது. l_- ன் மதிப்பைக் கண்டறிந்தபின் t_+ ன் மதிப்பு, $t_+ = (1 - t_-)$ என்ற சமன்பாட்டைக் கொண்டு கணக்கிடலாம்.

2) அயனிகளின் இணைதிறன்களைக் கண்டறிதல்

சந்தேகத்திற்கு இடமான அயனிகளின் சரியான இணை திறன்களைக் கண்டறிவதில், மி.உ.வி. அளவீடுகள் மிகவும் பயன்படுகின்றன. சான்றாக மெர்குரஸ் அயனியின் இணைதிறன் மி.உ.வி. முறை மூலம் கீழ்க்கண்டவாறு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.



உப்புப்பாலமாக NH_4NO_3 ன் பூரிதக் கரைசல் பயன்படுகிறது.

மேற்கண்டவாறு அடர்வுக்கலத்தை அமைத்துக்கொண்டு அக்கலத்தின் மி.உ.வி.ஐ மின்னழுத்தமானி உதவியுடன் காணவேண்டும்.

$$E_{Cell} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

25°C, C_2/C_1 ல் மதிப்பு 10 ஆக இருக்கும்போது

சமன்பாடு, $E_{\text{Cell}} = \frac{0.0591}{n}$ என மாறுபாடுகிறது.

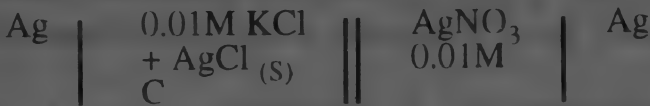
சோதனை மூலம் கண்டறிந்த E_{Cell} மதிப்பு 0.0295 வோல்ட் ஆகும். எனவே, மெர்க்குரஸ் அயனியின் இணைதிறன்,

$$\left[n = \frac{0.0591}{0.0295} = 2 \right] \quad 2 \text{ எனத் தெரிகிறது.}$$

எனவே இவ்வயனி, Hg_2^{2+} எனக்குறிப்பிடப்படுகிறது.

3. மிகக்குறைவாகக் கரையும் உப்புக்களின் கரைதிறன்களைக் கண்டறிதல்

மிகச்சிறிதளவே கரையக்கூடிய உப்புக்களான AgCl , AgCrO_4 , BaCrO_4 , PbCrO_4 போன்றவற்றின் கரைதிறன்களைக் கண்டறிய மி.உ.வி. அளவீடுகள் பயன்படுகின்றன. இதனைக் கண்டறியக் கீழ்க்கண்ட மின்கலம் அமைக்க வேண்டும்.



மேற்கண்ட பெயர்ச்சியற்ற அடர்வு மின்கலத்தின் இடப்புறம் 0.01M KClம், AgCl ன் பூரிதக் கரைசலும் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டிருக்கிறது இதில் Ag அயனியின் அடர்வு C எனக் கொள்வோம். வலப்புறம் 0.01M AgNO_3 கரைசல் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டிருக்கிறது. இந்த அடர்வு மின்கலத்தின் மி.உ.வி.

$$E_{\text{Cell}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{0.01}{C}$$

$$25^{\circ}\text{C ல் } E_{\text{Cell}} = 0.0591 \log \frac{0.01}{C}$$

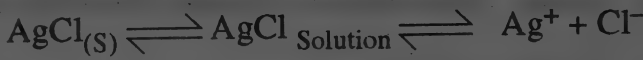
இச்சமன்பாட்டிலிருந்து Cன் மதிப்பைக் கண்டறியலாம்.

$$\text{AgCl ன் கரைதிறன் பெருக்கம், } K_{\text{SP}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$K_{\text{SP}} = C \times 0.01\text{M}$$

இதிலிருந்து கரைதிறன் பெருக்கம் கணக்கிடப்படுகிறது.

ஆனால்,



சமநிலையில் AgCl ன் கரைதிறன் S என்றால்

$$K_{\text{SP}} = S^2$$

$$\text{or } S = \sqrt{K_{\text{SP}}}$$

கரைதிறன் பெருக்கம் K_{SP} மதிப்புத் தெரியுமாதலால் 'S' ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இதன் மதிப்பு மோல்/லிட்டர் அலகில் கிடைக்கும். AgCl ன் மூலக்கூறு எடை 143.5 ஆல் பெருக்க, கிராம்/லிட்டர் அலகில் கரைதிறன் மதிப்புக் கிடைக்கும்.

4. வினைவலிவுக் குணகங்களைக் கணக்கிடல்

பெயர்ச்சியற்ற மின்செலின் மி.உ.வி.

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1}$$

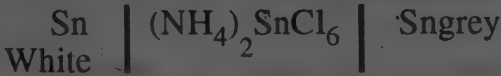
செறிவுகள் அறியப்பட்ட இரு கரைசல்களில் ஒன்றிற்கு வினைவலிவுக் குணகம் அறியப்பட்டால், மற்றொன்றின் வினைவலிவுக் குணகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

5. நிலைமைமாற்ற அல்லது இடைநிலை வெப்பநிலையை நிர்ணயித்தல்

சமநிலையில் செறிவு மின்கலன்களின் மி.உ.வி. பூஜ்யமாகும் என்ற உண்மையே இதன் அடிப்படையாகும்.

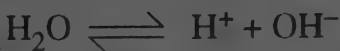
எடுத்துக்காட்டு

டின் உலோகத்தின் இரண்டு புற வேற்றுமை அமைவுகளான மின்முனைச் செறிவு மின்கலத்தை எடுத்துக் கொள்வோம்.



இம் மின்கலத்திற்கு Sn உலோகத்தின் நிலைமை மாற்ற வெப்பநிலை தவிர மற்ற எல்லா வெப்பநிலையிலும் மி.உ.வி. உண்டு. ஆனால் வெள்ளை டின், கிரே டின்னாக மாறும் வெப்பநிலையில் இருக்கும்போது இரண்டு மின்முனைப் பொருட்களும் ஒன்றையாகி விடுவதால் மின்கலத்தின் மி.உ.வி பூஜ்யம். எனவே இம்மின்கலத்தை ஒரு திரவத் தொட்டியில் வைத்து அதன் வெப்பநிலையை மாற்றிக் கொண்டு சென்று, ஒவ்வொரு வெப்பநிலையிலும் மி.உ.வி. அளக்கப்படுகிறது. எந்த வெப்பநிலையில் பூஜ்யமாகிறதோ அதுவே அமைப்பின் நிலைமை மாற்ற வெப்பநிலையாகும்.

6. நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தைக் கண்டறிதல்



நீரின் அயனிப் பெருக்கம், $K_W = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$

K_W மதிப்பைக் கண்டறியக் கீழ்க்கண்ட மின் கலம் பயன்படுகிறது.



நேர்மின்முனை ஏற்றவினை, $\frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$

எதிர்மின்முனை ஏற்றவினை, $\text{AgCl}_{(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-$

ஃ மொத்த கலவினை $\text{AgCl}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{Ag}_{(s)} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

$a_{\text{H}_2} = 1$ மற்றும் $n = 1$

$$\therefore E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

$$\text{ஆனால் } a_{\text{H}^+} = \frac{K_W}{a_{\text{OH}^-}}$$

25°C ல் வெப்பநிலையில்

$$\therefore E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^0 - 0.0591 \log \frac{K_W \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}}$$

கரைசல் மிக நீர்த்ததாக இருப்பின்

$$a_{\text{OH}^-} = C_{\text{OH}^-} = C_1$$

$$a_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Cl}^-} = C_2$$

$$E_{\text{Cell}}^0 = 0.2222 \text{ வோல்ட்}$$

$$\therefore E_{\text{Cell}} = 0.2222 - 0.0591 \log K_W - 0.0591 \log \frac{C_2}{C_1}$$

$$\therefore E_{\text{Cell}} - 0.2222 = -0.0591 \log \frac{C_2}{C_1} - 0.0591 \log K_W$$

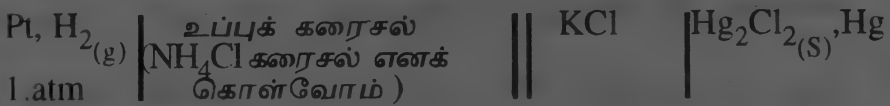
வெவ்வேறு அடர்வுடைய KCl மற்றும் KOH கரைசல்களைப் பயன்படுத்தி, கல மி.உ.வி மதிப்புகள் கண்டறியப்படுகின்றன. பின் $E_{\text{Cell}} - E_{\text{Cell}}^0$ மதிப்பை $\log C_2/C_1$ க்கு எதிராக வரைபடம் வரையப்படுகிறது. கிடைக்கும் நேர்கோட்டின் வெட்டுத்துண்டு $-0.0591 \log K_W$ மதிப்பைக் கொடுக்கும்.

$$\log K_W = \frac{\text{வெட்டுத்துண்டு}}{-0.0591}$$

இம்முறை மூலம், 25°C ல், கணக்கிடப்பட்ட K_W மதிப்பு 1.004×10^{-14} ஆகும்.

7) உப்பின் நீராற் பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிடல்

உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதத்தைக் கண்டறிவதற்குரிய சிறந்த முறைகளில் மி.உ.வி. முறையும் ஒன்றாகும். இதற்குப் பயன்படும் மின்கலம் வருமாறு:



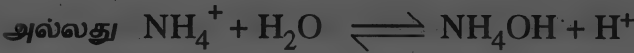
இக்கல மி.உ.வி. ஐ அளந்து, ஹைடிரஜன் மின்முனையின் மின்முனை அழுத்தத்தைக் கணக்கிடலாம்.

$$E_{H^+, \frac{1}{2} H_2} = E_{H^+, \frac{1}{2} H_2}^0 - 0.0591 \log [H^+] \dots 25^\circ C \text{ ல்}$$

$$= -0.0591 \log [H^+] \dots (1)$$

இச்சமன்பாட்டின் மூலம் H^+ அயனியின் அடர்வைக் கணக்கிடலாம்.

V லிட்டரில் கரைந்துள்ள ஒரு மோல் NH_4Cl கரைசலை எடுத்துக் கொள்வோம்.



$$\frac{1-h}{V} \qquad \qquad \frac{h}{V} \qquad \frac{h}{V}$$

$$\therefore K_h = \frac{\frac{h}{V} \times \frac{h}{V}}{\frac{(1-h)}{V}} = \frac{h^2}{V(1-h)}$$

K_h - நீராற்பகுப்பு மாறிலி

h - நீராற்பகுப்பு வீதம்

$$[H^+] = \frac{h}{V} \text{ ஆக இருப்பதால் சமன்பாடு (1)ஐப் பயன்படுத்தி } h$$

மற்றும் K_h மதிப்புகளைக் கண்டறியலாம்.

8. pH மதிப்பைக் கண்டறிதல்

ஒரு கரைசலின் pH மதிப்பைக் கண்டறிய மி.உ.வி. முறை, மின்கடத்துத் திறன் முறை, தொகை சார்பண்புகளின் அளவீட்டுமுறை, வினைவேகமாற்றி முறை, கலோரி மீட்டர் முறை, போன்ற பலமுறைகளிருப்பினும் அவற்றுள் மிகச் சிறந்த முறை மி.உ.வி. முறையாகும்.

ஒரு மின் முனையிலுள்ள சமநிலை H^+ அயனிகளையோ OH^- அயனிகளையோ கொண்டிருக்குமானால், மின்முனையின் மின்னழுத்தம் கரைசலின் pH மதிப்பைக் பொறுத்திருக்கும். எனவே மின்முனையின் மின்னழுத்தத்தை அளப்பதன் மூலம் ஒரு கரைசலின் pH மதிப்பைக் கண்டறியலாம்.

pH ஐ அளவிடப் பயன்படும் மின்முனைகள் வருமாறு :

- i) ஹைட்ரஜன் மின்முனை
- ii) குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனை
- iii) கண்ணாடி மின்முனை

ஹைட்ரஜன் மின்முனையைப் பயன்படுத்தி pH ஐ நிர்ணயித்தல்

மின்கலத்தை அமைத்தல்

ஒரு முகவையிலுள்ள எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட, pH அளவிடப்பட வேண்டிய கரைசலில் Pt மின்முனையைச் சொருகி, அதன் மேல் 1.வ.அ. ல் H_2 வாயுவைச் செலுத்த வேண்டும். இவ்வமைப்பே ஹைட்ரஜன் மின்முனை என்ற ஓர் அரைகலமாகும். இதனைத் தெவிட்டிய காலமல்

மின்முனையுடன், உப்புப்பாலத்தில் மூலம் கீழ்க்கண்டவாறு இணைத்து ஒரு மின்கலம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

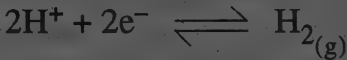


இக்கலத்தின் மின்னியக்க விசை, மின்னழுத்தமானி கொண்டு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. மேற்கோள் மின்முனையான காலமல் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் 0.2422 வோல்டாகும். எனவே ஹைட்ரஜன் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் கணக்கிடப்படுகிறது.

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cal}} - E_{\text{Hyd}}$$

$$\therefore E_{\text{Hydrogen}} = E_{\text{Cal}} - E_{\text{Cell}}$$

ஹைட்ரஜன் மின்முனையின் மின்னழுத்தம், E மதிப்பு வருமாறு:



$$\therefore E = E^0 - \frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} = - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}}$$

$$25^\circ\text{Cல்}, E = 0.0591 \log a_{\text{H}^+}$$

$$= -0.0591 \text{ pH}$$

$$\therefore \text{pH} = - \frac{E_{\text{Hyd}}}{0.0591} = - \left[\frac{E_{\text{Cal}} - E_{\text{Cell}}}{0.0591} \right]$$

$$= \frac{E_{\text{Cell}} - E_{\text{Cal}}}{0.0591}$$

இம்மின்முனையைப் பயன்படுத்துவதிலுள்ள இடர்பாடுகள்

1. ஹைட்ரஜன் வாயுவடன் சிறிதளவும் ஆக்ஸிஜன் இருத்தல் கூடாது.

2. நைட்ரேட், குளோரேட், ஃபெரிக் போன்ற ஆக்ஸிஜனேற்றி உப்புக் கரைசல்களின் pH மதிப்பைக் கண்டறிய இம் மின்முனையைப் பயன்படுத்த முடியாது.

3. கரைசலில் வினைவேகமாற்றி நஞ்சுகளான Ag, Hg மற்றும் சல்பர் சேர்மங்களிருக்கக்கூடாது.

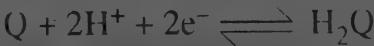
4. கரைசலில் H_2 வாயுவால் இடம்பெயரும் உலோகங்களான Ag, Au, Hg ஆகியன இருக்கக்கூடாது.

குவின் - ஹைட்ரோன் மின்முனை (Quin Hydrone electrode)

குவின் ஹைட்ரோன் (Q, H_2Q) என்பது குவினோனையும் (Q), ஹைட்ரோ குவினோனையும் சம மோலார் அளவுகளில் கொண்ட சேர்மமாகும். இது நீரில் அரிதில் கரையக்கூடியது. குவின் ஹைட்ரோன் பூரிதக் கரைசலில்,

$$a_{H_2Q} = a_Q$$

H^+ அயனிகளின் முன்னிலையில் குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனையில் நடைபெறும் வினை



இதற்கான நெர்னஸ்ட் சமன்பாடு

$$E_{H^+, Q, QH_2} = E^0_{H^+, Q, QH_2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2Q}}{a_Q \cdot a_{H^+}^2}$$

$$= E^0_{H^+, Q, QH_2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2Q}}{a_Q} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{H^+}}$$

$$= E^0_{H^+, Q, QH_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{H^+}}$$

$E^0_{H^+, Q, QH_2}$ மதிப்பு 0.6996 வோல்ட்

எனவே 25°C ல்

$$E_{H^+, Q, QH_2} = 0.6996 + 0.0591 \log a_{H^+}$$

$$= 0.6996 - 0.0591 \text{ pH}$$

எனவே குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் கரைசலின் p^H மதிப்பைப் பொறுத்திருப்பது புலனாகிறது.

ஒரு முகவையில் pH அறிய வேண்டிய கரைசலை எடுத்துக் கொண்டு, சிறிதளவு குவின் ஹைட்ரோனைச் (1.கி, 100 மி.லி.ல்) சேர்த்துக் கலக்கித் தெவிட்டிய கரைசலாக்கிக் கொள்ளவேண்டும். இதில் Pt கம்பியைச் சொருகி, இதனைத் தெவிட்டிய காலமல் மின்முனையுடன் உப்புப்பாலத்தின் மூலம் கீழ்க்கண்டவாறு இணைத்துக் கலத்தின் மி.உ.வி. கண்டறியப்படுகிறது.



$$\therefore E_{\text{cell}} = E_R - E_L$$

$$= E_{H^+, Q, QH_2} - E_{\text{Cal}}$$

$$= (0.6996 - 0.0591 p^H) - 0.2422$$

$$0.0591 \text{ pH} = 0.6996 - 0.2422 - E_{\text{cell}}$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{0.6996 - 0.2422 - E_{\text{cell}}}{0.0591}$$

மின்முனையின் சிறப்புகள்

1. pH நிர்ணயிக்கப்பட வேண்டிய கரைசலில் மிகச் சிறிதளவு குவின் ஹைட்ரோனைச் சேர்த்து, மிக எளிதாக இம் மின்முனையைத் தயாரிக்கலாம்.
2. மிக விரைவில் சமநிலை எய்தப்படுகிறது.
3. மிகப் பெரியதாகவோ, இடத்தை அடைத்துக் கொள்ளும் தன்மையுடையதாகவோ இம்மின்முனை இல்லை.
4. கரைசல் Ag , Hg போன்றவை இருப்பினும் பாதிப்பு இல்லை.
5. ஆக்ஸிஜன் ஏற்றி அல்லது ஒடுக்கி உள்ள கரைசலிலும் இம்மின் முனையைப் பயன்படுத்தலாம்.
6. நீரற்ற கரைசல்களிலும் பயன்படுத்தலாம்.

குறைபாடுகள்

1. pH மதிப்பு 8 ஐவிடக்குறைவான கரைசல்களில் மட்டுமே துல்லியமான மதிப்புகளைக் கொடுக்கும் pH 8 க்கு மேலுள்ள காரக் கரைசல்களுக்கு இம்மின்முனையைப் பயன்படுத்த முடியாது.
2. புரதப் பொருட்களின் கரைசல்களுக்கு இம் மின்முனையைப் பயன்படுத்த முடியாது
3. அமீன் சேர்மங்களுடன் குவின் ஹைட்ரோன் வினை புரிவதால், இம் மின்முனையைப் பயன்படுத்தமுடியாது.

காரங்கள், அமீன்கள் முன்னிலையில் குவின் ஹைட்ரோன்

அமிலம் போல் செயல்படுகிறது. எனவே ஹைட்ரோ குவினோன் சேர்மம் குவினோனாக மாறுகிறது. இதன் காரணமாக, குவினோன் ஹைட்ரோ குவினோன் ஆகியவற்றின் சமநிலை பாதிக்கப்படுகிறது.

கண்ணாடி மின்முனை (Glass Electrode)

ஒவ்வேறு pH மதிப்புகள் கொண்ட இரண்டு கரைசல்களை ஒரு கண்ணாடிச் சுவர் பிரிக்குமாயின், அந்தக் கண்ணாடிச் சுவரின்மேல் ஒரு மின்னழுத்த வேறுபாடு உருவாகிறது. இந்த மின்னழுத்த வேறுபாடு, கொடுக்கப்பட்ட கண்ணாடிக்கு ஹைட்ரஜன் அயனியின் செறிவைப் பொறுத்து மாறுபாடுகிறது. இதனைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் அறியலாம்.

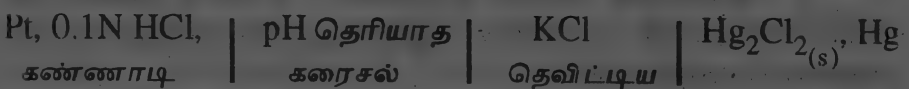
25°C - வெப்பநிலையில்

$$E_G = E_G^0 + 0.0591 \log [H^+]$$

$$= E_G^0 - 0.0591 \text{ pH}$$

இங்கு E_G^0 என்பது கொடுக்கப்பட்ட கண்ணாடி மின்முனைக்கு மாறிலியாகும்.

குறைந்த உருகுநிலையையும், மிகுந்த மின்கடத்துத் திறனையும் கொண்ட ஒரு சிறப்பு வகைக் கண்ணாடியால் கண்ணாடி மின்முனை செய்யப்படுகிறது. கண்ணாடிக் குமிழினுள் 0.1M HCl எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. மின்னணைப்பைக் கொடுக்க ஒரு பிளாட்டினம் கம்பி செருகப்படுகிறது. இந்தக் கண்ணாடிக் குமிழ் pH கண்டறிய வேண்டிய கரைசலுள்ள முகவையில் அமிழ்த்தி வைக்கப்படுகிறது. மேற்கோள் மின்முனையான காலமல் மின்முனையுடன் கீழ்க்கண்டவாறு இணைத்து மின் கலத்தின் மின்னியக்க விசை கண்டறியப்படுகிறது.



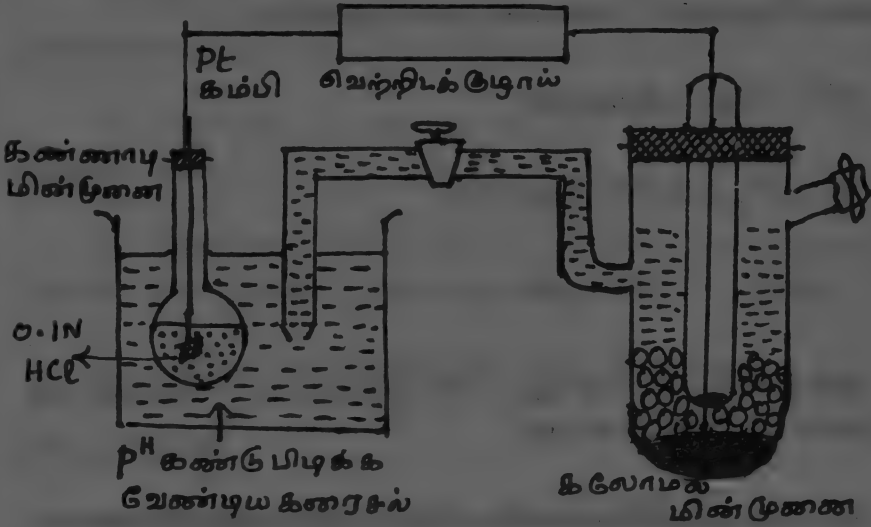
கணக்கீடு

$$E_{\text{cell}} = E_R - E_L$$

$$= E_{\text{cal}} - E_G$$

$$= 0.2422 - [E_G^0 - 0.0591 \text{ pH}]$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{E_{\text{cell}} - 0.2422 + E_G^0}{0.0591}$$



கண்ணாடிச் சுவர் மிக அதிகமான மின்தடையைக் கொண்டிருக்கும். எனவே கண்ணாடி மின்முனை ஓர் அரைக்கலமாக உள்ள மின்கலத்தின் மின்னியக்க விசையை அளக்க மின்னழுத்தமானியைப் பயன்படுத்த முடியாது. எனவே E_{cell} ஐ அளவிட ஒரு வெற்றிடக் குழாய் வோல்ட் மீட்டர் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

1. கரைசல்களினுடைய pH மதிப்பைக் கண்டறிய கண்ணாடி மின்முனையே சிறந்தது.

2. ஆக்ஸிஜன் ஏற்றி, ஒடுக்கிகள், உலோக அயனிகள், வினைவேகமாற்றி நஞ்சுகள் ஆகியவற்றால் இம்மின்முனை பாதிக்கப்படுவதில்லை.

குறைபாடுகள்

1. கண்ணாடியின் மின்தடை 10 லிருந்து 100 ஓம் வரை இருப்பதால், சாதாரண மின்னழுத்தமானியைப் பயன்படுத்த முடிவதில்லை.

2. தூய C_2H_5OH , CH_3COOH ஜெலாட்டின் போன்றவற்றிற்குப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

3. p^H மதிப்பு 10 ஐவிட அதிகமுள்ள கரைசல்கள் கண்ணாடியுடன் வேதிவினையில் ஈடுபடுமாதலால், ஒரு சிறப்பு வகைக் கண்ணாடியால் செய்யப்பட்ட மின்முனை பயன்படுகிறது.

9. மின்னழுத்தமானி கொண்டு தரம்பார்த்தல் (Potentiometric Titrations)

மின்முனைகள் தொட்டுக் கொண்டிருக்கும் மின்பகுளிகளின் செறிவைப் பொறுத்து மின்கலனின் மின்னியக்க விசை அமையும். எனவே $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ என்ற மின்முனை வினையைக் கருதினால், M^{n+} ன் செறிவு மாறுபடும்போது, அதற்கு ஈடாக மின்கலத்தின் மி.உ.வி. மாறுபாடுகிறது. இத்தத்துவத்தின் அடிப்படையில் மின்னழுத்தமானித் தரம்பார்த்தல் நிகழ்த்தப்படுகிறது. மின்னழுத்தமானி கொண்டு,

1. அமில - கார தரம் பார்த்தல்

2. வீழ்படிவதால் தரம் பார்த்தல்

3. ஆக்ஸிஜனேற்ற - ஒடுக்கத் தரம் பார்த்தல் ஆகியவற்றை நிகழ்த்தலாம்.

அமில - கார தரம் பார்த்தல் (Acid - base Titrations)

ஹைட்ரஜன் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் H^+ அயனிகளின் செறிவைப் பொறுத்துக் கீழ்க்கண்டவாறு அமையும்.

$$E_{H^+, \frac{1}{2}H_2} = -0.0591 P^H = 0.0591 \log_{10} [H^+] \dots (25^\circ C)$$

எனவே மின்முனை அழுத்தம் ஹைட்ரஜன் அயனியின் செறிவைப் பொறுத்திருக்கக் கூடிய ஹைட்ரஜன் மின்முனை,

குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனை, கண்ணாடி மின்முனை ஆகியவற்றுள் ஏதாவது ஒன்றைக் காட்டி மின்முனையாகப் (indicator electrode) பயன்படுத்தலாம்.

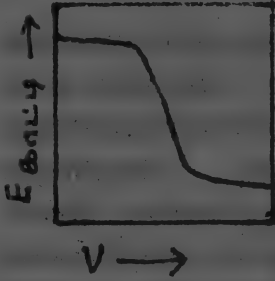
மின்னழுத்த மானித் தரம்பார்த்தலில், தரம் பார்க்க வேண்டிய கரைசலின் செறிவை விடத் தரம் பார்க்கப்படப்பயன்படும் திட்டக் கரைசலின் செறிவு 5 லிருந்து 10 மடங்கு அதிகமாக இருத்தல் வேண்டும். இதனால் தரம் பார்த்தலின் போது கரைசலில் பருமமாற்றம் ஏற்படாது.

தரம் பார்க்கப்பட வேண்டிய அமிலத்தின் குறிப்பிட்ட பருமனை (100cc) ஒரு முகவையில் எடுத்துக் கொண்டு அதனைக் காட்டி மின்முனையாக்க வேண்டும். இந்தக் காட்டி மின்முனை, மேற்கோள் மின்முனையான காலமல் மின்முனையுடன் இணைக்கப்பட்டு உருவாக்கப்படும் மின்கலத்தின் மி.உ.வி. காரத்தின் ஒவ்வொரு சேர்க்கைக்குப் பின்னும் மின்னழுத்தமானி கொண்டு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. மின்முனை அழுத்தம், $E = -0.0591 \text{ pH}$ என்ற சமன்பாட்டிற்கிணங்க pH ஐப் பொறுத்து மாறும். எனவே தரம் பார்த்தலின் போது, கரைசலின் pH மதிப்பு அதிகரிப்பதால், காட்டி மின்முனை அழுத்தம் குறைகிறது. நடுநிலைப்புள்ளிக்கருகில் pH மதிப்புத் திடரென உயர்வதால், காட்டி மின்முனையின் மின்னழுத்தம் திடரெனக் குறைகிறது. அதாவது மின்கலத்தின் மி.உ.வி. எப்போது அதிகமான வேறுபாட்டைக் காட்டுகிறதோ, அந்நிலையே நடுநிலைப்புள்ளி எனப்படும். தரம் பார்த்தலின் போது மேற்கோள் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் மாறுவதில்லை. எனவே E_{cell} மாற்றம், காட்டி மின்முனை அழுத்த வேறுபாட்டால் மட்டுமே விளைகிறது.

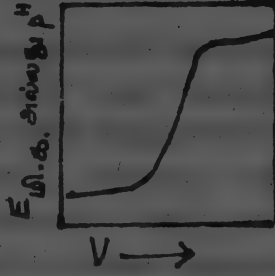
$$\text{அதாவது, } E_{\text{cell}} = E_{\text{cal}} - E_{\text{Ind}}$$

E_{Ind} குறைந்து கொண்டே செல்வதால் E_{cell} உயர்ந்து கொண்டே செல்கிறது. E_{Ind} மதிப்பை, சேர்க்கப்பட்ட காரத்தில் கன அளவிற்கு எதிராக வரைபடம் (படம் 1) வரையலாம். அல்லது E_{cell} அல்லது H^+ மதிப்பை, சேர்க்கப்பட்ட காரத்தின் கன அளவிற்கு எதிராக வரைபடம் (படம் 2) வரையலாம். வரைபடத்தில் திடர் மாற்றம் (படம் 1ல் திடர்த் தாழ்வு, படம் 2ல் திடர் உயர்வு)

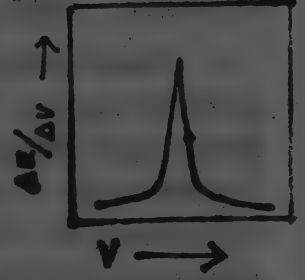
ஏற்படக்கூடிய புள்ளியே முடிவு நிலைப் புள்ளி (end point) அல்லது நடுநிலைப்புள்ளி ஆகும்.



(படம் - 1)



(படம் - 2)



(படம் - 3)

V = காரத்தின் கனஅளவு

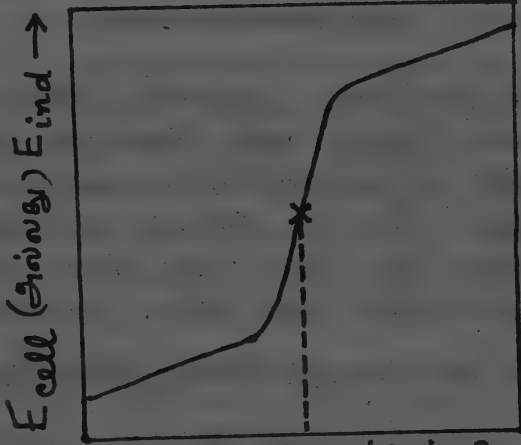
நடுநிலைப்புள்ளியைத் தவறின்றி நிச்சயமாக அறிய வேறுபாட்டு வரைபடத்தைப் பயன் படுத்தலாம். இம்முறையில் $\Delta E / \Delta V$, காரத்தின் கனஅளவிற்கெதிராக வரைபடம் (படம் 3) வரையப்படுகிறது. $\Delta E / \Delta V$, என்பது, ஒரு சிறு கனஅளவு மாற்றத்திற்கியைந்த சிறு மின் உந்து விசை மாற்றமாகும். நடுநிலைப் புள்ளிக்கருகில் இதன் மதிப்பு உச்சமாகிறது.

வீழ்ப்படிவாக்கல் தரம் பார்த்தல் (Precipitation Titrations)

சில்வர் நைட்ரேட்டிற்கெதிராகப் பொட்டாசியம் குளோரைடைத் தரங்காணும் சோதனையை எடுத்துக் கொள்வோம். AgNO_3 ன் முதல் துளி, KCl ல் வீழ்ந்த உடனேயே, AgCl வீழ்ப்படிவாகி, கரைசல் அதனுடன் பூரிதமடைந்து விடுகிறது. அப்போது சில்வர் அயனிகளின் வலிவு மிகக் குறைவாக இருக்கும். அதனை கரைசலில் அமிழ்த்தப்பட்ட சில்வர் மின்முனையின் மின்னழுத்தத்தினால் அறியலாம். மேலும் AgNO_3 சேர்க்கும் போது, அதிகக் குளோரைடு அயனிகள் AgCl ஆக வீழ்ப்படிவாகின்றன. கரைசல் AgCl உடன் பூரிதமாகவே இருக்கும். ஆனால் கரைதிறன் பெருக்கச் சமநிலையை ஈடுசெய்ய, குளோரைடு அயனிகள் வினையுறும் போது Ag^+ அயனிகளின் வினைவலிவு சிறிதளவு உயரும். இறுதிநிலைப்புள்ளியை

அடைந்தவுடன், Ag^+ அயனிகளின் வலிவு துரிதமாக உயர்கிறது. ஏனெனில் அப்போது AgNO_3 ன் அளவு மிதமிஞ்சி விடுகிறது. எனவே சில்வர் மின்முனை அழுத்தமும் சடுதியில் உயர்ந்து விடுகிறது. இந்த நிலைமையைப் படம் 4 விளக்குகிறது.

சில்வர் மின்முனையின் மின்னழுத்தத்தைத் தனியாகக் காண இயலாதாகையால், இதனை ஒரு மேற்கோள் மின்முனையுடன் இணைத்து உருவாகும் மின்கலத்தின் மின் உந்து விசையை ஒவ்வொரு சேர்க்கைக்குப் பிறகும் அளவிட வேண்டும். மேற்கோள் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் மாறாமல் இருப்பதால், சில்வர் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் எவ்வாறு மாறுகிறதோ, அதேபோலவே மின்கலத்தின் மின் உந்து விசையும் மாறுகிறது. எனவே படத்தில் திடீரென நிகழும் உயர்வு இறுதிநிலைப் புள்ளியைக்காட்டுகிறது.



முடிவுப் புள்ளி
NaCl-ன் கன அளவு

ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்கத் தரம் பார்த்தல் (Redox Titrations)

மின்னழுத்தமானி முறை மூலம் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்கத் தரம் பார்த்தல்களை நிகழ்த்த முடியும். ஆக்ஸிஜனேற்ற, ஒடுக்க மின்முனையின் மின்னழுத்தம், $E_{O,R}$ மதிப்பு வருமாறு :

$$E_{O,R} = E^0_{O,R} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]}$$

இம்முறை மூலம் FeSO_4 ந்கு எதிராக KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ஆகியவற்றைத் தரம் பார்க்கலாம்.

KMnO_4 கரைசல் ஒரு முகவையில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டு ஒரு பிளாட்டினம் மின்முனை அதில் செருகப்படுகிறது. இந்த அரை மின்கலத்தை பூரித காலமல் மின்முனையுடன் இணைத்து, கல மி.உ.வி. கண்டறியப்படுகிறது. பிறகு FeSO_4 ன் ஒவ்வொரு சேர்க்கைக்குப் பின்னும், கல மி.உ.வி கண்டறியப்படுகிறது. KMnO_4 ன் செறிவு குறையக் குறைய F.O.R மதிப்பும் குறைகிறது. முடிவு நிலையில் மதிப்பு திடீரெனக் குறைகிறது. முடிவு நிலைக்குப் பின்னர் மின்முனையழுத்தத்தில் குறிப்பிடத்தக்க மாற்றம் இல்லை.

FeSO_4 ன் கன அளவிற்கு எதிராக மின்முனை மின்னழுத்தம் வரைபடமாக வரையப்படுகிறது. அமிலகார தரம் பார்த்தலில் பெறப்பட்ட வரைகோட்டை முற்றிலும் ஒத்த வரைகோடு கிடைக்கிறது.

மின்னழுத்தத் தரம் பார்த்தலின் சிறப்புகள்

மின்னழுத்தமானித் தரம் பார்த்தல் பருமனறி தரம் பார்த்தலை விடப் பல நன்மைகளைக் கொண்டுள்ளது.

1. சாதாரண பருமனறி தரம் பார்த்தலில் மிகவும் வன்மை குறைந்த அமிலங்களைத் தரம் பார்க்க இயலாது. மேலும் நிறமுள்ள கரைசல்களைத் தரம் பார்க்க இயலாது. இத்தகைய தரங்காணல்கள் மின்னழுத்தமானி முறையால் இயலும்.

2. வன் அமிலம், மென் அமிலம் சேர்ந்த கலவைகளையும், பல் காரத்துவ அமிலங்களையும் கூட மின்னழுத்தமானி முறையால் தரம் காண முடியும்.

3. மென் அமிலத்தை, மென் காரத்தல் பருமனறி பகுப்பாய்வின் மூலம் தரம் காண இயலாது. ஆனால் மின்னழுத்தமானி தரம் பார்த்தலில் இது சாத்தியமாகிறது.

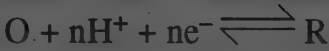
4. கரையாத சில்வர் சேர்மங்களை உருவாக்கக் கூடிய

ஆறாலைடுகளின் கலவை, மற்ற எதிரயனிகளின் கலவை ஆகியவற்றையும், சில முன்னெச்சரிக்கையுடன் மின்னழுத்தமானிமுறை மூலம் தரம் பார்க்கலாம்.

5. மிக நீர்த்த கரைசல்களைக் கூடத் துல்லியமாகத் தரம் பார்க்கலாம்.

ஏற்ற இறக்கக் காட்டிகள் (Redox Indicators)

பல கரிமச் சேர்மங்கள் ஏற்றமடைந்த நிலையிலும் [O], ஒடுக்கமடைந்த நிலையிலும் [R] இருக்க முடியும் இவற்றினிடையே உள்ள சமநிலை,



என்று குறிக்கப்படுகிறது. நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டின்படி,

$$E_{O,R} = E^0_{O,R} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$$

இக்கரிமச் சேர்மங்கள் ஏற்றநிலையில் ஒரு நிறத்தையும், ஒடுக்கமடைந்த நிலையில் மற்றொரு நிறத்தையும் பெற்றுக் காணப்படும்.

H^+ அயனியின் வினைவலிவு மாறாதிருக்கும்போது $E_{O,R}$ மதிப்பு, ஏற்ற, ஒடுக்க நிலைகளின் வினை வலிவுகளின் விகிதத்தைப் பொறுத்திருக்கும். இவ்விகிதத்தைப் பொறுத்தே ஏற்ற இறக்க அமைப்பின் நிறமும் உள்ளதால், நிறத்தைக் கொண்டு ஏற்ற இறக்க மின்னழுத்தை நிர்ணயிக்கலாம். மேலும் இத்தகைய பொருட்களை மற்றொரு ஏற்ற இறக்க அமைப்பில் சேர்க்கும் போது, பின்னதன் மின்னழுத்தைத்திற்கேற்ப, முன்னதன் மின்னழுத்தம் மாறிச் சமமாகும். அதற்கு ஏற்றவாறு [O] / [R] விகிதம் மாறுவதால் அவ்வமயம் ஏற்படும் நிறத்தினின்றும் மின்னழுத்தமானியின் துணையின்றியே ஓரமைப்பின் மின்னழுத்தை அளக்கலாம். எனவே இப்பொருட்கள் ஏற்ற ஒடுக்கக் காட்டிகள் என அழைக்கப்படுகின்றன. இந்நிறங்காட்டிகள் பயன்படுத்தப்படும் அமைப்புகளின்

மின்னழுத்தங்கள் $= E_{O,R}^0 \pm 0.3V$ என உள்ளபோது மட்டுமே, இந்நிறங்காட்டிகளைப் பயன்படுத்த முடியும். மேலும் இறுதிப் புள்ளிக் கருகில் நிகழும் துரித மின்னழுத்த மாற்றம் குறைந்தது 0.12 வோல்ட் பரப்பெல்லையைப் பெற வேண்டும்.

எனவே, ஓர் ஏற்ற ஒடுக்கக் காட்டியினைப் பயன்படுத்தும் தரம் பார்த்தலின் போது இறுதிநிலைப் புள்ளிக்கருகில் நிகழும் துரித மின்னழுத்த மாற்றம், காட்டியின் பணியாற்றும் பரப்பெல்லைக்குள் அடங்கினால் தான், அக்காட்டியைக் கொண்டு இறுதிநிலைப் புள்ளியைத் துல்லியமாகக் கண்டறிய முடியும்.

சான்றாக $Fe^{2+}|Fe^{3+}$ அமைப்பு. $Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}$ அமைப்பிற்கு எதிராகத் தரம்பார்க்கும்போது டைஃபீனைல் அமீன் ($E^0 = 0.76v$) ஏற்ற - ஒடுக்க நிறங்காட்டியாகப் பயன்படுகிறது. நிறங்காட்டியின் நிறம் $0.73v - 0.79v$ என்ற பரப்பெல்லைக்குள் மாற்றமடைகிறது $0.73v$ - க்குக் கீழே, காட்டியின் நிறத்திற்கு டைஃபீனால் அமீனின் ஒடுக்கமடைந்த அமைப்பு காரணமாகிறது. ஒடுக்கமடைந்த நிலை நிறமற்றது. $0.79v$ ற்கு மேல் நீலம் கலந்த ஊதா நிறமுடைய ஏற்றமடைந்த அமைப்பு காரணமாகிறது. $Fe^{2+}|Fe^{3+}$ அமைப்பின் மின்னழுத்தம் $0.78v$. $Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}$ அமைப்பின் மின்னழுத்தம் $1.25v$ நடுநிலைப்புள்ளிக்கருகில் மின்னழுத்தத்தில் ஏற்படக்கூடிய திடீர் மாற்றம் $0.94v - 1.30v$ என்ற பரப்பெல்லைக்குள் அமைகிறது. இது நிறங்காட்டியின் மின்னழுத்த நிபந்தனைக்குட்படவில்லை. எனினும் சிறிது பாஸ்பாரிக் அமிலம் அல்லது ஃப்ளூரைடு அயனியைச் சேர்ப்பதன் மூலம். Fe^{3+} அயனிகளோடு அணைவுச் சேர்மங்களை $\{[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ அல்லது $[FeF_6]^{3-}\}$ உண்டாக்கி, Fe^{3+} அயனியின் அடர்வினைக் குறைத்து, அதனால் $Fe^{2+}|Fe^{3+}$ அமைப்பின் மின்னழுத்தத்தை 0.5 வோல்ட் ஆகக் குறைத்துத் திருத்தி அமைக்கப்படுகிறது. அதன் பின் இத்தரம் பார்த்தலுக்கு டைஃபீனைல் அமீன் பொருத்தமான நிறங்காட்டியாகும்.

மீட்சியில்லா மின்முனைச் செயல் முறைகள்

முனைவாக்கமும் மிகை மின்னழுத்தமும் (Polarisation and Over Potential)

ஓர் உலோகம் அதன் அயனியுடன் சமநிலையிலிருக்கும் போது ($M \rightleftharpoons M^+ + e^-$), சமநிலையின் இருப்பிடத்தைப் பொறுத்து ஏற்படும் மின்னழுத்தமானது அம் மின்முனையின் மீள் மின்னழுத்தமாகும்.

இந்த மின்முனையை ஒரு மின்சுற்றில் இணைத்து, மின்முனையின் மின்னழுத்தைவிட நுண்ணளவே அதிகமான நேர் மதிப்பைப் பெற்ற ஒரு மின்னழுத்தத் தோற்று வாயுடன் இணைத்தால், எலக்ட்ரான்கள் மின்முனையிலிருந்து மின்சுற்றுக்குப் பாய்கின்றன. அதே சமயம் உலோகம் கரைகின்றது. இங்கு மின்முனை எலக்ட்ரான்களை இழக்கும் வேகம் மின்முனை வினைவேகத்திற்குச் சமமாக இருக்கும். இத்தகைய சூழ்நிலைகளில், மின்முனை அதன் மீள் மின்னழுத்தைப் பேணி நிலையாக வைத்துக்கொள்ளும். அப்போது மின்முனை ஒரு மீட்சியுள்ள நேர்மின்முனையாக இயங்குகிறது எனலாம்.

ஆனால் பொருத்தப்படும் மின்னழுத்தம், மின்முனையின் மீள்மின்னழுத்தை விட, மிக அதிகமான நேர்மதிப்புடையதாக இருப்பின், மீளும் இயக்கத்தில் காண்பதை விட வேகமாக, எலக்ட்ரான்கள் மின்முனையை விட்டு நீங்கும், உலோகக் கரைப்பில் பங்கேற்கும் ஏதேனும் ஒரு நிலை மிகவும் மெதுவாக நிகழின், மின்முனை வினையால் எலக்ட்ரான்கள் உண்டாக்கப்படும் வேகத்தைவிட, எலக்ட்ரான் இழப்பின் வேகம் மிக அதிகமாகிவிடும். இச்சூழ்நிலையில் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் அதன் மீள் மின்னழுத்தத்தை விட மிகவும் அதிகமான நேர்மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும். அப்போது மின்முனையானது முனைவாக்கம் அடைந்து விட்டதாகக் கூறப்படுகிறது.

இத் தொடர்பை,

$$E'_A = E_A + \eta_A \text{ எனக் குறிப்பிடலாம்.}$$

இங்கு E'_A = நேர்மின்முனையின் மீட்சியில்லா மின்னழுத்தம்

E_A = நேர்மின்முனையின் மீள் மின்னழுத்தம்

η_A = நேர் மின்முனையின் மிகை மின்னழுத்தம்

மீட்சியில்லா வகையில் செயல்படும்போது மின்முனையின் கொண்டுள்ள உண்மையான மின்னழுத்தத்திற்கும், அதன் மீள் மின்னழுத்தத்திற்கும் இடையேயுள்ள வேறுபாடு மிகை மின்னழுத்தம் எனப்படுகிறது.

இது போலவே எதிர்மின்முனையின் மீள் மின்னழுத்தத்தை விடப் பொருத்தப்படும் மின்னழுத்தம் நுண்ணளவே அதிகமான எதிர் மதிப்பைப் பெற்றிருப்பின் சமநிலை பாதிக்கப்படாது. பொருத்தப்படும் மின்னழுத்தம் கணிசமான அளவு எதிர்மதிப்பைப் பெறின், மின்முனை வினையினால் (உலோகம் படிதல் வினை) எலக்ட்ரான்கள் ஏற்கப்படும் வேகத்தைவிட, உலோகத்திற்கு வந்து சேரும் எலக்ட்ரான்களின் வேகம் அதிகமாகிறது. எனவே மின்முனையின் மின்னழுத்தம் அதன் மீள்மின்னழுத்தத்தைவிட அதிக எதிர்மதிப்புடையதாகிறது. இத்தொடர்பை,

$$E'_C = E_C - \eta_C \text{ எனக் குறிப்பிடலாம்.}$$

இங்கு, E'_C எதிர் மின்முனையின் மீட்சியில்லா மின்னழுத்தம்

E_C எதிர் மின்முனையின் மீள் மின்னழுத்தம்

η_C எதிர் மின்முனையின் மிகை மின்னழுத்தம்

இதிலிருந்து மிகை மின்னழுத்தம் எப்போதும் நேர்மின்முனைகளை மீடலும் நேர் மின்தன்மையுடையதாகவும்,

எதிர்மின்முனைகளை மேலும் எதிர் மின்தன்மையுடையதாகவும் ஆக்குகின்றது எனத் தெரிகிறது.

இவ்வாறு தன்னுடைய மீள் மின்னழுத்தத்தைத் தவிர, வேறு மின்னழுத்தம் கொண்டு இயங்கும் எந்த ஒரு மின்முனையும் முனைவாக்கம் பெற்று, மீட்சியில்லா வகையில் செயலாற்றத் தொடங்கிவிட்டது எனலாம்.

முனைவாக்கத்தின் வகைகள்

முனைவாக்கத்திற்கு மூன்று காரணிகள், பங்களிக்கின்றன. அவை ஓம் தாழ்வு (Ohmic drop) அல்லது I.R. தாழ்வு, செறிவு விளைவுகள் (Concentration effects), வினையூக்கம் (activation) என்பன. கரைசலின் மின்தடையால் விளைவது முதல் வகை. மின்னழுத்தத்தை அளவிடும்போது இரு மின்முனைகளுக்கு மிடையிலுள்ள கரைசல் தரும் மின்தடையைக் கருத்தில் கொள்ள வேண்டும். பணியாற்றும் மின்முனையின் புறப்பரப்பில் நிகழும் மாற்றங்களால் உடனிருக்கும் கரைசல்களில் செறிவுச் சரிவு (Concentration gradient) விளைகிறது. இதுவே இரண்டாம் வகை ஆகும். மூன்றாம் வகை முனைவாக்கம், மின்முனை வினைகளின் வினைவேக இயலுடன் தொடர்புடையது.

ஓம் முனைவாக்கம் மின்னோட்டத்துடன் நேர் விகிதத்திலுள்ளது. மின்னோட்டம் தொடங்கியவுடனே தோன்றக்கூடியது. வினையூக்க முனைவாக்கம், மின்னோட்டம் அதிகமாகும்போது, முதலில் விரைவாகவும், பின்னர் மெதுவாகவும் உயர்ந்து கொண்டே செல்லக்கூடியது. மின்னோட்டம் தொடங்கி சில மில்லி செகண்டுகள் ஆன பின்னரே இது தோன்றுகிறது. செறிவு முனைவாக்கம் மிக மிக மெதுவாக உண்டாக ஆரம்பிக்கிறது. இது மின்னோட்டத்துடன் மடக்கை வடிவத்தில் தொடர்புடையது.

மொத்த முனைவாக்கம் என்பது இது மூன்றும் சேர்ந்ததே

மாகும்.

மிகை மின்னழுத்தம்

மிகை மின்னழுத்தம் என்பது மீட்சியில்லா வகையில் செயல்படும்போது மின்முனை கொண்டுள்ள உண்மையான மின்னழுத்தத்திற்கும், அதன் மீள் மின்னழுத்தத்திற்குமிடையே உள்ள வேறுபாடாகும். மின்முனைச் செயல் வகைகளில் அடங்கிய பல நிலைகளில், ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட நிலைகள் மெதுவாக நிகழ்வதால் மிகை மின்னழுத்தம் விளைகிறது.

அயனிகள் மின்முனைகளில் படிக்கின்ற செயலில் மூன்று முக்கிய நிலைகள் அடங்கியுள்ளன. அவை

i) மின்முனைப் பரப்பிற்கு அயனிகள் பெயர்ச்சியடைதல்

ii) அயனிகள், அணுக்களை உருவாக்க மின் சுமையிழுத்தல்

iii) அணுக்கள் இயல்பான நிலைக்குகந்தவாறு மாற்றமடைதல் ஆகும்.

உலோகத்தைப் பொறுத்தவரை, இந்த மூன்றாவது நிலை, உலோக அணுக்கள் ஒவ்வொன்றும் பொருத்தமான உலோகப்படி அணுக்கோவை (Crystal lattice) யில் சென்றமைதலாகும். வாயுவைப் பொறுத்தவரையில், இந்நிலை அணுக்கள் இணைந்து மூலக்கூறுகளாக மாறுதலாகும்.

வாயு மின்னழுத்தங்கள் (ஹைட்ரஜன் மற்றும் ஆக்ஸிஜன் மிகை மின்னழுத்தங்கள்)

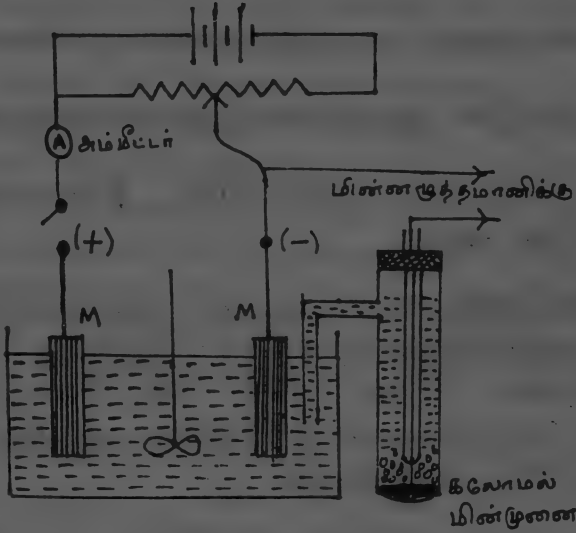
ஒரு வாயுவை ஒரு மின்முனையில் விடுவிப்பதற்குத் தேவையான மின் முனையழுத்தத்திற்கும், (சோதனை மதிப்பு) அதன் மீளும் மின்முனையழுத்தத்திற்கு மிடையேயுள்ள வேறுபாடே வாயு மிகை மின்னழுத்தம் எனப்படும். இது குமிழ் மிகை மின்னழுத்தம் (Bubble over voltage) என்றும் கூறப்படும்.

எதிர் மின்முனையில் ஹைட்ரஜன் வாயு வெளிப்படும்போது ஏற்படும் மிகை மின்னழுத்தத்திற்கு

ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் என்றும், நேர்மின்முனையில் ஆக்ஸிஜன் வாயு வெளிப்படும்போது காணப்படும் மிகை மின்னழுத்தம் ஆக்ஸிஜன் மிகை மின்னழுத்தம் என்றும் அழைக்கப்படும்.

வெவ்வேறு மின்னோட்ட அடர்வுகளில் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தத்தை அளந்தறிதல்.

ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தை அளந்தறியத் தேவையான உபகாரணம் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.



நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் மின்பகுளியாகப் பயன்படுகிறது. தேவையான மின்னோட்டச் செறிவு அம்மீட்டர் (A) மூலம் வைக்கப்படுகிறது. எதிர்மின்முனையின் ஒடுக்க மின்முனை அழுத்தம், காலமல் மின்முனையுடன் இணைந்து மின்னழுத்தமானி மூலம் கணக்கிடப்படுகிறது. இம்மின்முனை அழுத்தத்திற்கும் மீள் மின்முனை அழுத்தத்திற்குமுள்ள வேறுபாடே கொடுக்கப்பட்ட மின்னோட்டச் செறிவில் உண்டாகும் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தமாகும். மீள் மின்னழுத்தம் மின்னோட்டம் பாயாத போது மின்னழுத்தமானி மூலம் கண்டறியப்படுகிறது.

மிகை மின்னழுத்தத்தைப் பாதிக்கும் காரணக்கூறுகள்

1. எதிர் மின்முனையாகப் பயன்படும் உலோகத்தின் தன்மையப் பொறுத்திருக்கிறது.

வெவ்வேறு உலோகங்களை எதிர்மின்முனையாகக் கொண்ட போது ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் கீழே அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

வ. எண்	மின்முனை	H ₂ மிகை மின்னழுத்தம் (வோல்ட்)	
		< 1 மில்லி ஆம்பியர் /Cm ² செறிவில்	1 மில்லி ஆம்பியர் /Cm ² செறிவில்
1.	Pt பூசப்பட்ட Pt	0.00	0.01
2.	பளபளப்பாக்கப்பட்ட Pt	0.09	0.26
3.	இரும்பு	0.08	0.40
4.	நிக்கல்	0.22	0.33
5.	லெட்	0.64	0.88
6.	காட்மியம்	0.48	0.99
7.	மெர்க்குரி	0.80	1.04
8.	கோல்டு	0.02	-
9.	சில்வர்	0.15	-
10.	சிங்க்	0.70	-

2. மின்னோட்டத்திறன் அதிகரித்தால் மிகை மின்னழுத்த மதிப்பும் அதிகரிக்கிறது.

3. ஒரு குறிப்பிட்ட மின்னோட்ட அடர்வில் சொர சொரப்பான புறப்பரப்பு உள்ள மின்முனையில் மிகை மின்னழுத்தம் குறைவாகவும், மிருதுவான புறப்பரப்புள்ள மின்முனையில் அதிகமாகவும் இருக்கும்.

4. கரிம நீர்மங்கள் மிகை மின்னழுத்தத்தைக் குறைக்கின்றன; கூழ்மப் பொருட்கள் அதிகரிக்கச் செய்கின்றன.

5. கரைசலின் pH ஐப் பொறுத்து மாறுகிறது.

6. வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது குறைகிறது.

மிகை மின்னழுத்தத்தின் முக்கியத்துவம்

1. ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தத்தின் காரணமாக, H_2 ஐ விடக் குறைவான ஒடுக்க மின்னழுத்தம் கொண்ட Zn, Cd, Sn போன்ற உலோகங்களை அவற்றின் அமிலக் கரைசல்களிலிருந்து மின்னாற் பகுத்தலின் போது படியச் செய்ய முடிகிறது.

(சம மோலார் செறிவுள்ள Cu ($E^0 = +0.34V$), மற்றும் Zn ($E^0 = -0.76V$), ஐக் கொண்டுள்ள கரைசலொன்று மின்னாற் பகுக்கப்படுமாயின், Cu^{2+} அயனிகள் முதலில் மின்னிறக்கம் செய்யப்பட்டுப் படுகின்றன. பின்னர் Zn^{2+} அயனிகள் படுகின்றன. இதுபோல சம மோலார் செறிவுள்ள H^+ ($E^0 = 0.00V$) மற்றும் Zn^{2+} ($E^0 = -0.76V$) அயனிகளைக் கொண்டுள்ள கரைசல் மின்னாற் பகுக்கப்படுமாயின் H^+ அயனிகள் முதலில் விடுவிக்கப்பட வேண்டும். ஆனால் நடைமுறையில் H_2 வாயு வெளியாவதுடன் Zn ம் படுகின்றது. ஏனெனில் Zn உலோகம் முன்னிலையில் H_2 மிகை மின்னழுத்தம் 0.7 வோல்ட். ஆகவே அமிலக் கரைசலிலிருந்து Zn ஐ மின்னாற்பகுப்பு முறையில் படியச் செய்யலாம். இவ்வாறே நடுநிலைக் கரைசல்களிலிருந்து H_2 வெளியேறாமலே காட்மியத்தைப் படியச் செய்யலாம்.)

எனவே ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தத்தின் காரணமாகவே உலோக முலாம் பூசதல் எளிதாகிறது.

2. லெட் சேமக்கல அடுக்கில், மின்னேற்றத்தின்போது, எதிர்மின்முனையில் H_2 வெளிப்படுவதற்குப் பதிலாக லெட் படிகின்றது. (லெட் மின்முனையில் H_2 மிகை மின்னழுத்தம் மிக அதிகம்)

3. லெட் போன்ற அதிக மிகை மின்னழுத்தம் கொண்ட மின்முன எகர் கரிமச் சேர்மங்களை மின்னால ஒடுக்கம் செய்யப் பயன்படுகின்றன.

4. H_2 மிகை மின்னழுத்தத்தால் $NaCl$ கரைசலிலிருந்து சோடியம் உலோகத்தை மெர்க்குரி எதிர் மின்முனையின் மீது படிகச் செய்வது (காஸ்ட்னர் - கெல்னர் முறை) சாத்தியமாகிறது.

சிதைதல் மின்னழுத்தம், (Decomposition potential) கரைதல் மின்னழுத்தம், (Dissolution potential) படிகத்ல் மின்னழுத்தம் (Deposition potential)

இரண்டு பிளாட்டினம் மின்முனைகளை ஒரு மின்பகு பொருள் கரைசலில் வைத்துக் குறைந்த மின்னழுத்தத்திற்குட் படுத்தினால் முதலில் மின்னோட்டம் இருப்பதில்லை. சான்றாகப் பிளாட்டினம் மின்முனைகளின் முன்னிலையில் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலின் மின்னாற்பகுத்தலை எடுத்துக் கொள்வோம்.

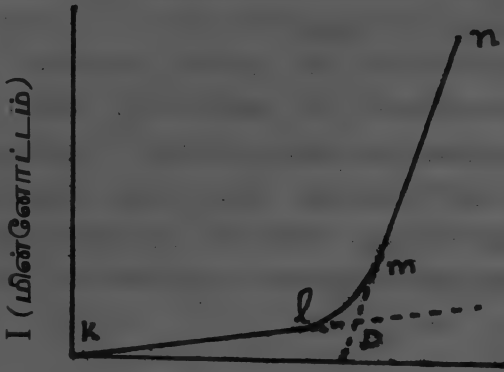
மின்னாற்பகுத்தல் தொடங்குவதற்கு முன், H_2, Cl_2 வாயுக்கள் கரைசலிலிருக்க வாய்ப்பில்லை. எனவே மின்முனைகள் கரைசலுடன் சமநிலையிலிருக்காது. மின்முனைகளுக்கிடையில் ஒரு சிறு அளவு மின் உந்து விசையைப் பொறுத்தும்போது மின்னாற்பகுப்பு நிகழ்ந்து எதிர்மின் முனையில் H_2 வாயுவும், நேர்மின்முனையில் Cl_2 வாயுவும், வெளிப்படுகின்றன. விளைபொருட்களில் சிறு அளவு மின்முனை களினருகில் தோன்றியவுடனே அமைவு கால்வானிக் மின்கலம்போலச் செயலாற்றத் தொடங்கி விடுகிறது. இந்தப் புதிய மின்கலத்தின் மின் உந்து விசையானது பொருத்தப்படும் மின் உந்து விசையை எதிர்க்கும். கால்வானிக் மின்கலத்தின் எதிர்மின் உந்து விசை (back e.m.f)

$$E = E_A - E_C$$

E_A குளோரின் மின்முனை அழுத்தம். இதன் மதிப்பு Cl^- அயனிகளின் செறிவையும், Cl_2 வாயுவின் பகுதியழுத்தத்தையும் பொருத்துள்ளது.

அயனிகளின் வினைவலிவுகள் மாறாமலிருப்பதாகக் கொண்டால், வாயுக்களின் பகுதியழுத்தங்கள் அதிகமாகும்போது எதிர்மின் உந்துவிசை அதிகமாகிறது என அறியலாம். மின்முனைகளில், எதிர்மின் உந்துவிசை, வெளிமின் விசைக்குச் சமமாகும் அளவுக்குப் போதுமான விளைப்பொருட்கள் சேர்ந்துவிடின், மின்னாற்பகுத்தல் நின்றுவிடுகிறது.

மின்கல உந்து விசையை கரைசலினூடே பாயும் மின்னோட்டத்திற்கு எதிராக வரைபடம் வரையும் போது படத்தில் காட்டியுள்ளது போன்ற வரைகோடு கிடைக்கிறது. ஆரம்பத்தில் கலத்தின் மின்உந்து விசையை அதிகரிக்கும்போது l என்ற புள்ளியை அடையும் வரை கரைசலினூடே மிகச்சிறியதளவே மின்னோட்டம் பாய்கிறது. பொருத்தப்படும் வெளி மி.உ.வி. மேலும் அதிகமாக்கப் படும்போது, $[H_2, Cl_2]$ வாயுக்களின் பகுதியழுத்தங்கள் 1 வ.ம. க்கு வந்த பின்], ஒரு குறிப்பிட்ட மி.உ.விசைக்குப் பின் வரைகோட்டின்படி செங்குத்தாக மின்னோட்டம் அதிகரிக்கிறது. ஓம் விதிக்குக் கட்டுப்படுகிறது. இந்நிலையில் தடையற்ற மின்னாற்பகுத்தல் நிகழ்கிறது. (படத்தின் mn பகுதி) கோடு mn , கோடு kl , ஆகியவற்றை நீட்டும்போது வெட்டும் புள்ளி சிதைவு மின்னழுத்தத்தைக் (D) கொடுக்கிறது. அதாவது வரைகோடு திடரென உயரும் புள்ளிக்கு ஈடான மின்னழுத்தமே சிதைவு மின்னழுத்தமாகும்.



E (வெளி)

மின் சிதைவு விளைவு

ஒரு மின்பகுளியின் சிதைவு மின்னழுத்தம் என்பது மின்னாற் பகுத்தல் தொடர்ந்து நிகழத் தேவைப்படும் குறைந்த அளவு மின்னியக்க விசையாகும். இதன் மதிப்பு

$$\begin{aligned} D &= D_{\text{மின்}} + \eta_A + \eta_C + IR \\ &= E_A - E_C + \eta_A + \eta_C + I.R. \quad [D_{\text{மின்}} = E_A - E_C] \\ &= [E_A + \eta_A] - [E_C - \eta_C] + IR \dots (1) \end{aligned}$$

இதுவரை, நாம் எடுத்துக் கொண்ட மின்னாற் பகுத்தல் மேற்கோளில், எதிர்மின் முனையில் H_2 வெளியேறுவதற்கான நிலைமையை ஆராய்ந்தோம். இதே கருத்துக்கள் உலோகம் படிதலுக்கும் பொருந்தும். உலோகம் படிய ஆரம்பித்தவுடன், எதிர்மின்முனை முழுதும் மூடப்படாத நிலையில், அதன் வினைவலிவு மாறிக் கொண்டிருக்கும். எனவே வெளிமின்னழுத்தம் எதிர் மி.உ.விசையால் எதிர்க்கப்படும். மின்முனை முழுதும் உலோகத்தால் மூடப்பட்டவுடன் அது ஒரு தாய உலோக மின்முனையாகவே செயலாற்றத் தொடங்கிவிடும். அதன் வினைவலிவு 1 ஆகி விடும். இந்த நிலையைத் தாண்டி, எதிர் மின்உந்துவிசை உயர இயலாது; எனவே வெளியிலிருந்து இனி மேலும் தரப்படும் மின் உந்துவிசை மின்னாற்பகுத்தலை நிகழச் செய்கிறது.

சமன்பாடு (1)லுள்ள D என்பது முழு மின்கலத்தின் குறுக்கே விளையும் மொத்தச்சிதைவு மின்னழுத்தமாகும். இச்சமன்பாட்டிலுள்ள IR என்ற தொடரை நீக்க, மொத்தச் சிதைவு மின்னழுத்தத்தைக் கருதுவதைவிட, தனித்தனி, மின்னழுத்தங்களைக் கருதுதல் வேண்டும். எனவே $[E_A + \eta_A]$ மற்றும் $[E_C - \eta_C]$ இரண்டும் முறையே நேர், எதிர் மின்முனைகளின் செயல்படும் மின்னழுத்தங்களாகும். இம் மின்னழுத்தங்கள் முறையே கரைதல் மின்னழுத்தம், படிதல் மின்னழுத்தம் எனப்படுகின்றன.

சிதைவு மின்னழுத்தத்தின் பயன்கள்

1. மின் முலாம் பூசுவதில் பயனாகிறது.

2. ஒரு கலவையிலுள்ள உலோகங்களைக் கட்டுப்படுத்திப் படியச் செய்ய முடியும். சான்றாக, AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ கலந்த கலவையிலிருந்து Ag, Pb, Cd ஆகியவற்றை பிரித்தெடுக்கப் பிரிகை மின்னழுத்த மதிப்புகள் உதவுகின்றன. அவற்றின் பிரிகை மின்னழுத்தங்கள் முறையே 0.9v, 1.8v, 2.3v ஆகும். எனவே கலவையினூடே மின்னழுத்தத்தைச் செலுத்தும் போது, 0.9v ற்குச் சிறிது அதிகரித்தால் முதலில் Ag படியும். பின்னர் மின்னழுத்த அளவை 1.8v ஐவிடச் சிறிது அதிகரிக்கும் போது Pb ம், 2.3v ஐவிடச் சிறிதளவு அதிகரிக்கும்போது Cd ம் படிகின்றன.

செயலறு நிலை (Passivity)

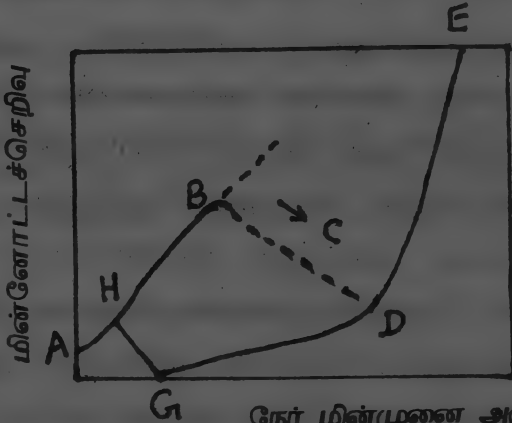
மின்வேதிச் செயலறு நிலை (Electro Chemical Passivity)

சில உலோகங்களை அவற்றின் அயனிகள் நிறைந்த கரைசலில் வைத்து, வெளித் தோற்றுவாயிலிருந்து அதற்கு மின்னழுத்தம் தருவதாகக் கொள்வோம். எடுத்துக் கொண்ட உலோகம் நேர்மின்முனையாகப் பணியாற்றும் போதும் உலோகத்தின் மீள் மின்னழுத்தை விட உட் செலுத்தப்பட்ட மின்னழுத்தம் அதிகமாகும் போதும் உலோகம் கரையத் தொடங்குகிறது. மின்னோட்ட அடர்வை அதிகமாக்கும் போது செறிவு முனைவாக்கத்தின் விளைவாக மின்னழுத்தம் அதிகமாகிறது. ஆனால் அதிகரிக்கும் அளவு கணிசமாக இருப்பதில்லை. Fe, Co, Ni போன்ற உலோகங்கள் மின்முனையாகப் பயன்படும்போது முனைவாக்க விளைவு அதிகமாக இருக்கும். இவ்வகை உலோகங்களுக்கு மிகக் குறைந்த மின்னோட்டச் செறிவின் போதுதான் நேர் மின்முனை கரைவது ஃபாரடே விதியின்படி நடைபெறும். மின்னோட்டச் செறிவை அதிகரிக்கும் போது வெளியிலிருந்து தரவேண்டிய மின்னழுத்தம் அவற்றின் மீள் மின்முனை அழுத்தங்களை விடக் கணிசமான அளவு (0.3 முதல் 0.4 வோல்ட் வரை) அதிகரிக்க வேண்டும். மேலும் மின்னோட்ட அடர்வை அதிகரித்துக் கொண்டே சென்றால் நேர்மின்முனை அழுத்தம் சடுதியி லேய் வரந்து விடுகிறது. அதே நேரத்தில் நேர்மின் முனை கரைவது

தடைப்பட்டு விடுகிறது. அந்நிலையில் உலோகம் செயலற்று விடுகிறது. இதனை மின்வேதிச் செயலறு நிலை (electrochemical passivity) அல்லது நேர்மின்முனை செயலறு நிலை (anodic passivity) எனவும் அழைப்பர்.

Fe, Co, Ni போன்ற உலோகங்கள் நேர்மின் முனையாகப் பயன் படுத்தப்படும் போது, மின்னோட்டச் செறிவின் அதிகரிப்புடன், மின்னழுத்தத்தில் விளையும் மாற்றத்தைக் கீழ்க்கண்ட படம் விவரிக்கிறது.

AB என்ற பகுதியில் நேர்மின்முனை விளைபுரியும் நிலையிலுள்ளது. அப்போது அம்மின்முனையின் மின்னோட்டச் செறிவு அதிகமாக ஆக, அளவு சார் முறையில் கரைந்துகொண்டே செல்கிறது. B என்ற நிலை அடைந்ததும், மின்னழுத்தம் திடீரென உயர்கிறது. அதே நேரத்தில் மின்னோட்டம் குறைகிறது. (உலோகம் கரைவது குறைகிறது) மின்னோட்டச் செறிவை மேலும் உயர்த்தும்போது, மின்னழுத்தம் மேலும் நேர்மின்முனைத் தன்மை எய்தி D யில், ஒரு புதிய நிகழ்வை, அதாவது ஆக்ஸிஜன் வெளியேற்றத்தை நிகழ்த்துகிறது. D க்குப் பிறகு DE யில் கணிசமான மின்னோட்டம் நிகழ்கிறது. D யில் உலோகம் கரைவது முற்றிலும் நின்று விடுகிறது. இந்நிலையைச் செயலறு நிலை என்கிறோம். இந்நிலையில் உலோகம் Pt, Au போன்ற உயர் உலோகத்தின் மின்வேதிப் பண்பைப் பெற்றுவிடுகிறது.



செயலறு நிலையும் மின்னோட்டச் செறிவும்

I. யிலிருந்து மின்னோட்டத்தைக் குறைத்துக் கொண்டே வந்தால், மின்முனையின் வினையுறு நிலை C யில் திரும்பப் பெறப்படுவதில்லை. மின்னோட்டத்தை இன்னும் தாழ்ந்த ஒரு நிலைக்கு, அதாவது G க்குக் கொண்டு சென்றால்தான் மின்னழுத்தம், AB யில் H என்ற புள்ளிக்கு மாறுவதற்கு முன்பாக, அளவு சார் கரைசல் நிகழ்கிறது.

மின்னோட்டத்தை இடையில் நிறுத்தி விட்டாலும் மின்முனை பழைய நிலைக்குத் திரும்பிவிடும். அல்லது செயலற்ற நேர்மின் முனையை ஒரு மின்னாற்பகு மின்கலத்தில் எதிர்மின்முனையாக ஆக்கினாலும் வினையுறு நிலை திரும்பக் கிடைத்து விடும். சிலசமயம் அதனைக் கீறியும் விடுவர். அப்போது வெளித்தெரியும் வினையுறு நிலைபெற்ற உலோகமும், செயலறு உலோகமும் இணைந்து அக வோல்ட்டாக் கலங்களை உருவாக்கும். இதனால் பின்னது எதிர் மின்முனையாக மாறுகிறது. இதேபோல செயலறு உலோகத்தை ஒரு தாழ்நிலை உலோகத்தாலும் (less noble metal) பழைய நிலைக்குத் திரும்பக் கொண்டு வரலாம்.

Fe, Co, Ni ஆகியவற்றின் மின்வேதிச் செயலறு நிலை கார ஊடகத்தில் அதிகரிக்கிறது. ஆக்ஸிஜனேற்றும் எதிர்மின் அயனிகளான NO_3^- , ClO_3^- போன்றவை, மின் வேதிச் செயலறு நிலையை அடைவதற்குத், துணை புரிகின்றன. ஆனால் Cl^- அயனிகள் செயலறு நிலையை அடைவதைத் தடுக்கின்றன. வெப்பநிலையை அதிகரித்தல், கரைசலைக் கலக்குதல் போன்றவை அதிகரித்தல், கரைசலைக் கலக்குதல் போன்றவை உலோகம் செயலறு நிலையை அடையும் மின்னோட்டச் செறிவை அதிகரிக்கின்றன. செயலறு நிலையை அடைதல் Fe, Co, Ni போன்ற உலோகங்களில் கீழ்க்கண்டவரிசையில் அமைகிறது. $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni}$ Mo, W போன்ற உலோகங்கள் செயலறு நிலையை அடைய அமிலங்கள் துணைபுரிகின்றன

வேதிச் செயலறு நிலை

Fe, Co, Ni, Cr போன்ற உலோகங்கள் சில தூய்மையில் இவ்வகையான செயலறு நிலையை அடைகின்றன. இரும்பு நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரையக்கூடியது. வினைத்திறன் மிக்கது. இரும்பை அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினால் முதலில் வினை மிக விரைவாக நிகழும் (இரும்பு கரைவது). ஆனால் சிறிது நேரம் சென்றபின் வினை நிகழ்வது அதாவது உலோகம் கரைவது முற்றிலுமாக நின்று விடும். இந்த இரும்பை எடுத்து நீரில் கழுவிப் பின் நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தில் போட்டால் வினை நிகழ்வது இல்லை. சில்வர் நைட்ரேட் கரைசலிலிருந்து சில்வரைக்கூட இடர்பெயர்ச்சி செய்யும் திறனற்றதாகக் காணப்படும். இந்நிலையில் இரும்பு வினைத்திறனற்ற Pt, Au, Ag போன்ற உலோகங்களைப் போல் செயல் புரிகின்றது. எனவே இந்நிலையை வேதிச் செயலறுநிலை என்கிறோம். அடர் நைட்ரிக் அமிலம்தான் வேதிச் செயலறு நிலையைத் தூண்ட வேண்டும் என்பதல்ல. சில ஆக்ஸிஜனேற்றிகளும் இந்நிலையை அடையத் தூண்டுகின்றன. செயலறு நிலையை விளக்கப் பல கொள்கைகள் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. எதுவும் முழுமையாக விளக்கப்படவில்லை.

செறிவு முனைவாக்கம் (Concentration Polarisation)

மின்பகுப்பு நிகழும்போது எதிர்மின்முனையில் நேர்மின் அயனிகள் மின்னிறக்கம் அடைந்து படிவதால் மின்முனையைச் சுற்றி அயனிச் செறிவில் வீழ்ச்சி ஏற்படும். கரைசலின் உட்பகுதியிலிருந்து அயனிகள் பெயர்ந்து இதை ஈடுகட்டாவிடில் மின்முனை அழுத்தம் நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டிற்கேற்ப மாறும்.

$$E_{M^{n+}.M} = E^0_{M^{n+}.M} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{n+}]}$$

$$E^0_{M^{n+}.M} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

அதே போல் நேர்மின்முனை கரையும் சூழலில் கரைந்த உலோக அயனிகள் மின்முனையைச் சுற்றியுள்ள பகுதியில் அதிகமாகக் காணப்படும். எனவே அயனிகளின் செறிவு மின்முனையைச் சுற்றியுள்ள பகுதியில் அதிகமாக இருப்பதால் மின்முனை அழுத்தம் நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டின்படி அதிகரிக்கிறது. இவ்வாறு, மின்முனைக்கு மிக அருகிலுள்ள பகுதியில் ஏற்படும் அயனி அடர்வு மாறுபாட்டினால் மீள் மதிப்பிலிருந்து மின்முனையழுத்தம் விலகிச் செல்வதே செறிவு முனைவாக்கம் எனப்படும்.

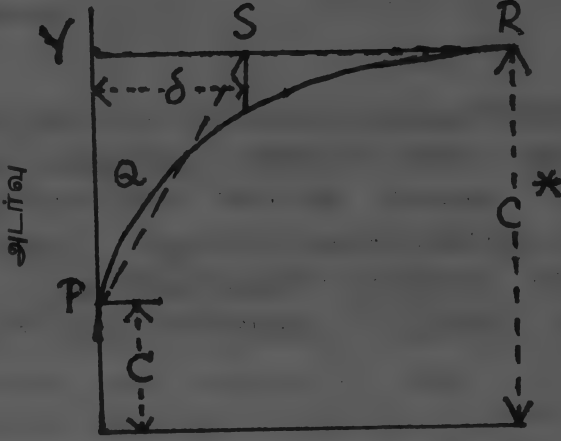
அயனிகள் மின்முனையிலிருந்தோ, மின்முனைக்கோ, மிக மெதுவாக விரவுதல் காரணத்தினாலேயே செறிவு முனைவாக்கம் ஏற்படுகிறது. இதனைத் தடுக்கக் கரைசலை நன்கு கலக்கிவிட வேண்டும்; அல்லது வெப்பநிலையை அதிகரிக்கலாம். இரண்டு செயல்பாடுகளிலும், விரவுதல் வேகம் மிக அதிகரிக்கிறது. எனவே செறிவில் வேறுபாடு இருக்காது.

அடர்வு முனைவாக்கம் அடிப்படையில்தான் முனைவாக்க வரைவி செயல்படுகிறது.

நேர்மின்முனையில் அயனிகள் படிதல் (Cathodic discharge of ions)

நேர்மின்முனை மின்னழுத்தைவிட அதிக நேர்மதிப்புக் கொண்ட மின்னழுத்தத்தால் எதிர்க்கும் போது, மின் முனையில் உலோக அயனிகள் மின்னிறக்கம் செய்யப்பட்டுப் படிய ஆரம்பிக்கும். அயனிகள் மிக மெதுவாக விரவுவதால் மின் முனையைச் சுற்றியுள்ள பகுதியில் அயனிச் செறிவில் வீழ்ச்சி ஏற்படும். எனவே கரைசலின் உட்பகுதிக்கும், மின்முனைக்கு அருகிலுள்ள பகுதிக்குமிடையே செறிவுச் சரிவு (Concentration gradient) ஏற்படுகிறது. மின்முனைப் பகுதியில் அடர்வு குறைவாக உள்ளது. கரைசலின் உட்பகுதிக்குச் செல்லச் செல்ல அடர்வு அதிகரித்து ஒரு குறிப்பிட்ட தூரத்தில், உட்பகுதி (bulk) அடர்வுக்குச் சமமாகிறது. இதனை வரைபடத்தில் PQR என்ற வளைகோடு காட்டுகிறது. P என்ற புள்ளி மின்முனையில் அயனியின் அடர்வையும் (C), R என்ற புள்ளி உட்பகுதியில்

அயனியின் அடர்வையும் (C^*) காட்டுகின்றன. PQR என்ற சரிவைக் கணித முறைப்படி PS என்ற நேர்கோட்டுச் சரிவின் மூலம் குறிக்கலாம். Y யிலிருந்து S வரை உள்ள தூரத்தை விரவுதல் அடுக்கு எனலாம்.



மின்முனையிலிருந்து தூரம்

ஃபிக்ஸ் (Fick's) விரவுதலின் முதல்விதிப்படி YS என்ற அடுக்கினூடே அயனியின் விரவுதல் வேகம், $\frac{ds}{dt}$ கீழ்க்கண்ட, சமன்பாட்டினால் குறிக்கப்படுகிறது.

$$\frac{ds}{dt} = \frac{AD}{\delta} (C^* - C) \dots (1) \text{ இங்கு}$$

A - மின்முனையின் புறப்பரப்பு

D - அயனியின் விரவுதல் குணகம்

δ - விரவுதல் அடுக்கின் கனம்

C - மின் முனையின் பரப்பில் அயனியின் அடர்வு

C^* - கரைசலின் உட்பகுதியில் அயனியின் அடர்வு

சமநிலையில் மின்னோட்டத்தால் அயனிகள் படியும் வேகம், மின்முனையை நோக்கி அயனிகள் விரவும் வேகத்திற்குச்

சமமாகும். அயனியின் இணைதிறன் n எனக் கொண்டால், ஒரு கிராம் மோல் அயனிபடியு nF கூலம் மின்னாற்றல் தேவை. மின்னோட்டச் செறிவை I எனக் கொண்டால்,

$$\text{அயனிகள் படியும் வேகம்} = \frac{I}{nF}$$

$$\therefore \frac{I}{nF} = \frac{D}{\delta} (C^* - C) \quad \dots (2) \quad [\because A = \text{ஓரலகு பரப்பு}]$$

அயனிகள் மின்முனைக்கு விரவுதலால் மட்டுமே கொண்டு வரப்படுகின்றன என்ற கருத்தில் மேற்கண்ட சமன்பாடு பெறப்பட்டது. ஆனால் அயனிகள் வெப்பப்பரவுதலாலும் (Convection), மின்இடப்பெயர்ச்சியாலும் (transference), மின்முனைக்குக் கொண்டு செல்லப்படுகின்றன. எனவே மின்னோட்டச் செறிவில் 3 வகையான மின்னோட்டங்கள் அடங்கும்.

அவை

i) வெப்பப் பரவுதல் மின்னோட்டம் (Convection Current)

ii) அயனிகள் நகர்வு மின்னோட்டம் (Migration current or transference current)

iii) விரவுதல் மின்னோட்டம் (Diffusion Current)

கரைசலைக் கலக்காமல் வைத்தால் வெப்பப் பரவுதல் மின்னோட்டத்தைத் தவிர்க்கலாம். ஆனால் மின்பெயர்ச்சி இருக்கும். நேர்மின் அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண் t_C என்றால் ஓரலகு பரப்பளவில் மின்முனைக்கு அயனிகளின் பெயர்ச்சி வேகம் $t_C \cdot I/nF$ ஆகும்.

எனவே சமன்பாடு (2) ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\frac{I}{nF} = \frac{D}{\delta} (C^* - C) + \frac{t_C \cdot I}{nF} \quad \dots (3)$$

$$\frac{I}{nF} - \frac{t_C \cdot I}{nF} = \frac{D}{\delta} (C^* - C) \quad \dots\dots (4)$$

$$I = \frac{DnF}{\delta(1-t_C)} (C^* - C) \quad \dots\dots (5)$$

$$= \frac{DnF}{\delta t} (C^* - C) \quad \dots\dots (6)$$

(இங்கு $1-t_C=t$ என்பது படிந்த அயனி தவிர் மீதமுள்ள எல்லா அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களின் கூட்டுத் தொகை)

வினைக்குத் தொடர்பில்லாத மின்பகுளியை மிக அதிக அளவு சேர்த்து மின்பகுப்பை நிகழ்த்தினால், மின்சாரத்தை கொண்டு செல்லும் அயனிகள் வினைத் தொடர்பில்லா மின்பகுளியிலிருந்து பெறப்பட்டவை ஆகும். எனவே இம்மின்பகுளி துணை மின்பகுளி (Supporting electrolyte) எனப்படும். அதிகஅளவு துணை மின்பகுளி முன்னிலையில் அயனிகளின் நகர்வு மின்னோட்டத்தில் பெரும் பகுதியை அந்தத் துணை மின்பகுளியே கவனித்துக் கொள்கிறது. எனவே எடுத்துக் கொண்ட நேர்மின் அயனி விரவுதலாலேயே மின்முனைக்குக் கொண்டு வரப்படுகின்றது. எனவே இந்த மின்னோட்டம் விரவுதல் மின்னோட்டம் எனப்படுகிறது.

$$\therefore I_d = \frac{DnF}{\delta} (C - C^*)$$

$$= K (C - C^*) \quad \dots\dots (7) \quad \left[\text{இங்கு, } K = \frac{DnF}{\delta} \right]$$

$$\text{அல்லது } C = C^* - \frac{I_d}{K} \quad \dots\dots (8)$$

இங்கு I_d என்பது விரவுதல் மின்னோட்டம் ஆகும்.

மின்முனை அருகில் படியும் அயனியின் செறிவு C என்பதால் நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டின்படி, மின்னழுத்தம்,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad \dots\dots (9)$$

மின்னோட்டம் பாயாத போது, அல்லது மீளும் செயல்முறையில் படியும் அயனியின் அடர்வு மின்முனைக்கருகிலும், கரைசலின் உட்பகுதியிலும் சமமாக இருக்கும். எனவே இந்த மீள் மின்முனையழுத்தம்.

$$E^* = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C^* \quad \dots\dots (10)$$

அடர்வு முனைவாக்கம், $E^* - E$ ன் மதிப்பு

$$E^* - E = \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^*}{C} \quad \dots\dots (11)$$

C ன் அடர்வைச் சமன்பாடு 8லிருந்து பிரதியிட

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{KC^*}{KC^* - I_d} \quad \dots\dots (12)$$

குறிப்பு

$$\ln \frac{KC^*}{KC^* - I_d} = - \ln \frac{KC^* - I_d}{KC^*} = - \ln \left(1 - \frac{I_d}{KC^*} \right)$$

I_d மதிப்புக் குறைவாக இருக்கும்போது

$$- \ln 1 - \frac{I_d}{KC^*} = - \frac{I_d}{KC^*}$$

$$\therefore \ln \frac{KC^*}{KC^* - I_d} = \frac{I_d}{KC^*}$$

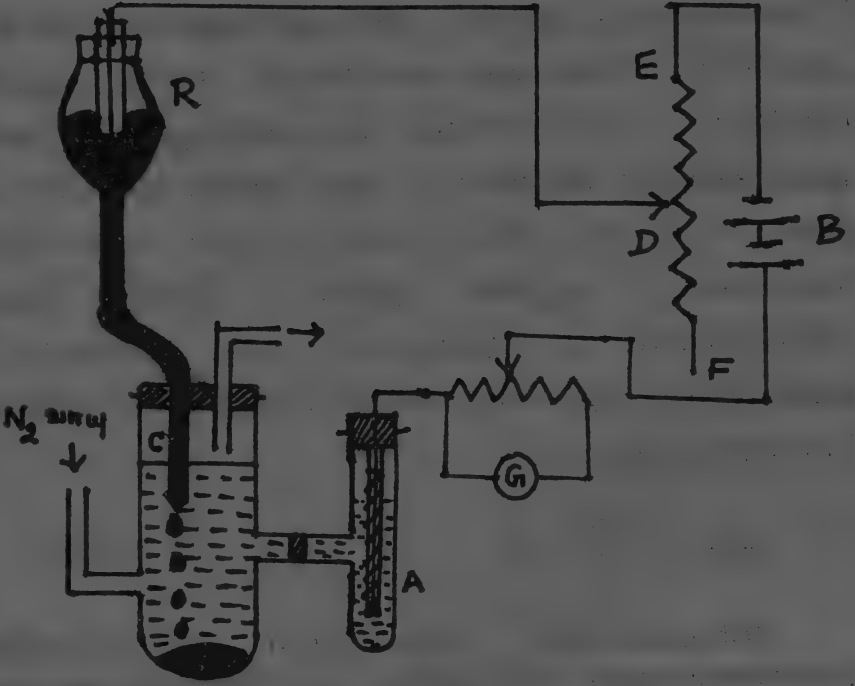
I_d மதிப்புக் குறைவாக உள்ளபோது, ΔE மதிப்பு I_d உடன் நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும். I_d ன் மதிப்பு அதிகரிக்க, அதிகரிக்க ΔE மதிப்பும் அதிகரிக்கிறது. I_d மதிப்பு KC^* மதிப்புக்குச் சமமாகும் போது, அதாவது C மதிப்பு பூஜ்யமாகும் போது ΔE மதிப்பு ∞ ஆக வேண்டும். ஆனால் செயல் முறையில் அவ்வாறு ஆவதில்லை. ஏனெனில் கரைசலில் உள்ள H^+ அயனிகளோ, துணை மின்பகுளியிலுள்ள நேர்மின் அயனிகளோ மின்னிறக்கம் அடைகின்றன. எனவே மறுமுறை மின்னோட்ட உயர்வு தோன்றும். மின்முனையழுத்தம் துரிதமாக அதிகரிக்கையில் மின்னோட்டத் திறன் வரம்பு மின்னோட்டத் திறன் (Limiting current density), I_{dmax} எனப்படும். கொடுக்கப்பட்ட சூழலில், குறிப்பிட்ட நேர்மின் அயனி மின்னிறக்கமடையத் தேவையான உச்ச மின்னோட்டத் திறனாகையால், இது வரம்பு மின்னோட்டத் திறன் எனப்படுகிறது. I_{dmax} மதிப்பு வருமாறு :

$$I_{dmax} = \frac{DnF}{\delta} C^* \quad \dots\dots (13)$$

மின்முனையில் மின்னிறக்கம் செய்யப்படும் அயனிகளனைத்தும் விரவுதலால் மட்டுமே மின்முனைக்குக் கொண்டு வரப்படுவதால், C யின் மதிப்பு பூஜ்யத்தை எட்டும்போது, அதாவது நேர்மின் அயனியின் அடர்வு மின்முனையில் பூஜ்யமாகும்போது, I_d மதிப்பு, I_{dmax} ஆகிறது. விரவுதலால் வரும் அயனிகள் அனைத்தும் உடனுக்குடன் மின்னிறக்கம் செய்யப்படுவதால் C மதிப்பு பூஜ்யமாகிறது. எனவே அடர்வுச்சரிவு மாறாத உச்ச மதிப்பைப் பெறுகிறது. எனவே விரவுதல் மின்னோட்டம் மாறாத உச்ச மதிப்பைப் பெறுகிறது. எனவே சில சமயங்களில் இந்த மின்னோட்டம் வரம்பு விரவுதல் மின்னோட்டம் (Limiting diffusion current) என்றழைக்கப்படுகிறது.

முனைவாக்க வரைவும் (Polarography) சொட்டும் மெர்க்குரி
மின்முனையும் (Dropping Mercury electrode (D.M.E.) (சொ.மெ.மி)

முனைவாக்க வரைவுக்கு அடிப்படையாகத் திகழ்வது
சொட்டும் மெர்க்குரி மின்முனையாகும். இம்மின்முனையின்
தொகுப்பு படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.



முனைவாக்க வரைவு : உபகரணமும், மின்சுற்றும்

- A - காலமல் மின்முனை
- R - மெர்க்குரித்தேக்கம்
- C - நுண்புழை
- G - கால்வனோ மீட்டர்
- B - (பாட்டரி) சேமக்கலம்
- EF - மின்னழுத்தமானி
- D - நகரும் தொடுவாள்

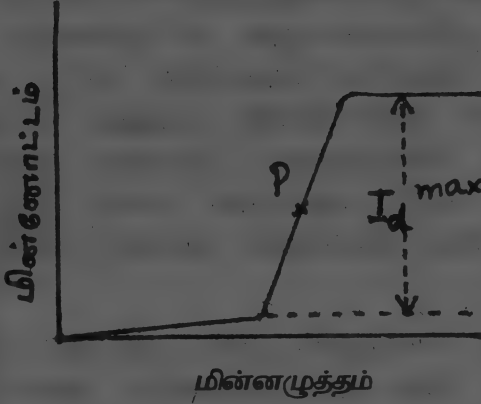
10^{-3} யிலிருந்து 10^{-4} M வரை அடர்வுடைய சோதனைக் கரைசல் மின்கலத்தில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. செலுத்தப்படும் மொத்த மின்னோட்டத்தையும் சுமப்பதற்குச் சுமாராக 1M திறனுள்ள வேறுபட்ட அல்லது துணை மின்பகுளி சேர்க்கப்படுகிறது. ஆக்ஸிஜன் மாசாகக் கரைசலினுள்ளிருந்தால், H_2 எதிர் மின்முனையில் குறைந்த மின்னழுத்தத்திலேயே $H_2(O_2)$ ஆகவோ, H_2O ஆகவோ ஒடுக்கமடைந்து சோதனைக்கு இடையூறு விளைவிக்கும். இதனால் பெறப்படும் பெரிய முனைவாக்க வரைவு அலைகள் பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக் கொண்ட மற்ற வேதியினங்களின் சிற்றலைகளை மீதூர்ந்து மறைத்து (Over shadow) விடும். எனவே நைட்ரஜன் போன்ற மந்த வாயுவைச் செலுத்திக் கரைசலில் ஆக்ஸிஜனின் அளவை மிகமிகக் குறைத்து விட வேண்டும்.

ஒரு சிறு மெர்க்குரித் துளி எதிர்மின் முனையாகப் பணியாற்றுகிறது. இது ஒரு மெர்க்குரித் தேக்கம் R உடன் இணைக்கப்பட்ட நுண்புழை (Capillary) C முனையிலிருந்து ஒரு நிமிடத்திற்கு 20 லிருந்து 30 துளிகள் என்ற வேகத்தில் வெளிப்படுகிறது. ஒவ்வொரு துளியும் 2 லிருந்து 3 வினாடி வரை நுண்புழை முனையில் தங்கியிருக்கும். ஒரு துளி விழுந்தவுடன் அடுத்த துளி அவ்விடத்தில் தோன்றும். இத்தகைய அமைப்பால் மின்முனைப்பரப்பு எந்த நேரத்திலும் தூய்மையாகவும் மின்னாற்பகுத்தல் விளைபொருட்களால் மாறாமலும் வைக்கப் படுகிறது. இதனுடன் மேற்கோள் மின்முனையாக காலமல் மின்முனை (A) இணைக்கப்படுகிறது. காலமல் மின்முனையைச் சேமக்கலத்தின் (B) நேர்மின்முனையுடனும், தொடர்ச்சியாக விழும் மெர்க்குரித்துளி எதிர்மின்முனையுடனும் இணைக்கப்படுகின்றன. செலுத்தப்படும் மின்னழுத்தத்தை EF என்ற மின்னழுத்தமானி கம்பி மீது நகரும் தொடுவாள் D மூலம் எளிதாக மாற்றலாம். கால்வனோ மீட்டர் மூலம் மின்னோட்டத் திறனை அறிந்து கொள்ளலாம்.

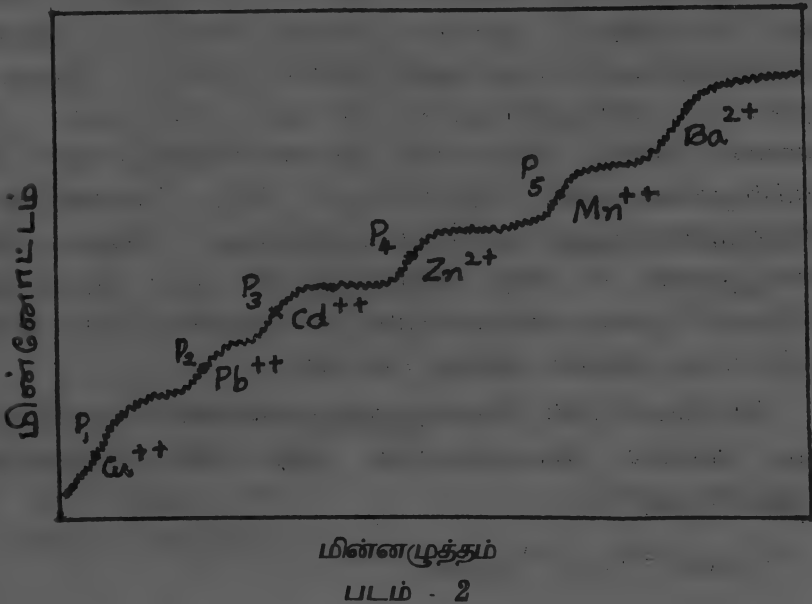
சொ.மெ.மி.யின் மின்னழுத்தத்தைக்கலத்தின் மி.உ.வி.யிலிருந்து காலமல் மின்முனையின் ஏற்ற மின்னழுத்தத்தைக் கழித்துப்பெறலாம்.

$$E_{D.M.E.} = E_{Cell} - E_{Cal(O.P.)}$$

மின்னோட்டம், எதிர்மின் முனையின் மின்னழுத்தத்திற்கு ($E_{D.M.E}$) எதிராக வரைபடம் வரையப்படுகிறது. சோதனைக் கரைசலில் ஒரே ஒரு வகை நேர்மின் அயனிகள் இருந்தால் ஓர் அலையுடன் கூடிய படம் 1 ம் ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட அயனிகள் இருப்பின் படம் - 2 ம் கிடைக்கும்.



I_R - எச்ச மின்னோட்டம் I_d^{\max} - விரவுதல் வரம்பு மின்னோட்டம்
P - அரை அலை மின்னழுத்தம்
படம் - 1

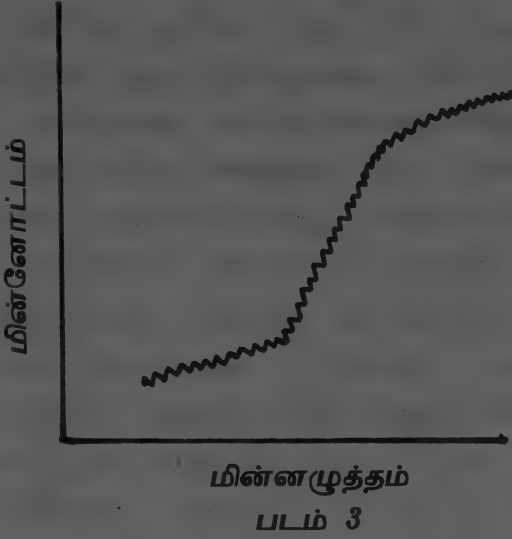


மின்னழுத்தம்
படம் - 2

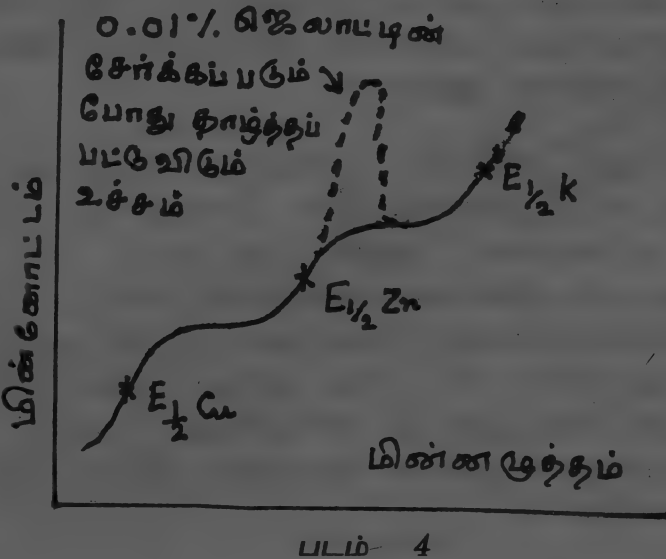
வரைகோட்டில் கிடைக்கும் உயர்வு ஒன்வொன்றும் ஓர் அலை (Wave) எனப்படும். அலையின் உயரம் அதாவது வரம்பு மின்னோட்டத் திறன் கரைசலிலுள்ள அயனியின் செறிவுக்கு நேர்விதித்திலிருக்கும். கரைசலிலுள்ள உண்மையான செறிவை நிர்ணயிக்க உபகாரணத்தை முதலில் தெரிந்த செறிவு கொண்ட கரைசல்களின் உதவியால் நியமமாக்க வேண்டும். இவ்வாறு மின்முனைவாக்க வரைவு ஓர் அளவறி பகுப்பாய்வு முறையை நமக்குத் தருகிறது. அலையின் மையப்பகுதியைக் குறிக்கும் மின்னழுத்தம் அரை அலை மின்னழுத்தம் (half wave potential) எனப்படும். I_{dmax} , $\frac{1}{2} I_{dmax}$, ஆக இருக்கும்போது ΔE மதிப்பு $E_{1/2}$ ஆகும். [படத்தில் P_1 , P_2 , P_3 போன்ற புள்ளிகள் காட்டும் மின்னழுத்தம்] ஒவ்வொரு அயனிக்கும் உரியதும் அயனியின் தனித்தன்மையைக் காட்டுவதுமான $E_{1/2}$ மதிப்பிலிருந்து கரைசலிலுள்ள அயனியை இனமறியலாம். இவ்வாறு முனைவாக்க வரைவு ஒரு பண்பறிபகுப்பாய்வு ஆகவும் செயலாற்றுகிறது.

ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட அயனிகள் உள்ள கரைசலை மின்பகுளியாகக் கொண்டால் படம் 2-ல் உள்ளதைப் போல, பல அலைகள் கிடைக்கும். ஒவ்வொரு அலையின் $E_{1/2}$ மதிப்பிலிருந்து அந்த அயனியை இனம் காணலாம். அலையின் உயரத்திலிருந்து அயனியின் செறிவை அறியலாம்.

மெர்க்குரி எதிர்மின் முனையில் உருவாகும் துளி மெதுவாகப் பெரிதாகிக் கொண்டே சென்று பின் திடீரென விழுந்து விடுவதால், அதன் புறப்பரப்பு ஒரு கால வாய்பிற்குப்பட்டு அதிகமாகவும், குறையவும் செய்கிறது. இதனால் நாம் பெறுகின்ற முனைவாக்க வரைவுப்படம் ஒரு மழமழப்பான (Smooth) வளைவைக் காட்டாமல், இரம்பப்பற்களைப்போன்ற (Saw-toothed) தோற்றத்தைக் காட்டுகிறது (படம் 3). இந்த ஏற்றத்தாழ்வுகளைக் குறைக்க மின்சுற்றில் தகுந்த மாற்றங்கள் செய்யவேண்டும்.



சில சமயங்களில் ஓர் அலை உருவானவுடனேயே, வரம்பு மின்னோட்டம் வருவதற்கு முன், முனைவாக்க வரைப்படத்தில் ஓர் உச்சம் தோன்றும் (படம் 4) இதனைத் தாழ்த்த, மின்பகுளிக் கரைசலில் சில உயர் மூலக்கூறு எடைகள் கொண்ட பரப்புக் கவர்ச்சியுறக் கூடிய ஜெலாட்டின் போன்ற பொருள்களைச் சிறு செறிவில் சேர்க்க வேண்டும். இவை உச்சத் தாழ்த்திகள் (maximum suppressor) எனப்படுகின்றன.



மின்முனைவாக்க வரைவுப் பகுப்பு பல சிறப்பம்சங்களையும் எண்ணற்ற பயன்பாடுகளையும் கொண்டது. மிகவும் குறைந்த கனஅளவுடைய கரைசல்களைக் கொண்டும் (2 மி.லி) பகுப்பாய்வை நிகழ்த்த முடியும். மிக மிகக் குறைந்த செறிவுகளிலும், (10^{-5} M முதல் 10^{-6} M வரை) இவை நல்ல முடிவுகளைத் தருகின்றன. அநேக கரிம, கனிமப் பொருட்களும் இம்முறையில் பகுத்தறியப்பட்டுள்ளன. பல அணைவுச் சமநிலைகளின் நிலைப்பு மாறிலிகளும் இம்முறையில் நிர்ணயிக்கப்பட்டுள்ளன. இம் மதிப்புகள் வினை வழிமுறைகளை அறியப் பெரிதும் உதவுகின்றன. மெர்க்குரி மீது ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம், மிக அதிகமாக இருப்பதால், H^+ அயனிகள் 2.3 வோல்ட் வரை மின்னிறக்கம் அடைவதில்லை. எனினும் இம்மின்முனையை நேர்மின்முனையாகப் பயன்படுத்த முடியாது. ஏனெனில் மெர்க்குரி நேர் மின்முனையில் + 0.4 வோல்ட் மின்னழுத்தத்திலேயே, OH^- அயனிகள் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து O_2 வாயு வெளியேறுகிறது. எனவே சுழலும் பிளாட்டின நேர்மின்முனை அல்லது Au, கிராஃபைட் நேர் மின்முனைகள் பயன்படுகின்றன. இம்முறை நேர்மின்முனைவாக்க வரைவு எனப்படுகிறது.

மின்னாற்றல் தோற்றுவாயின் வகைகள்

மின்கலன்களின் சில ஆற்றல் மாற்றிகளாவும் வேறு சில ஆற்றல் தேக்கிகளாவும் பயன்படுகின்றன. இவை அனைத்தையும் ஆற்றல் தோற்றுவாய்கள் என அழைக்கலாம். இவை 3 வகைப்படும்.

1. முதல் நிலை மின்கலன்கள் (Primary cells)
2. இரண்டாம் நிலை மின்கலன்கள் (Secondary cells)
3. எரிபொருள் மின்கலன்கள் (Fuel cells)

இவையனைத்தும் வோல்டா மின்கலன்களே. பல வோல்டா மின்கலன்களை வரிசையாக இணைக்கும்போது உருவாகும் அமைப்பை மின்கலத் தொகுதி (battery) என்பர்.

ஓர் ஆற்றல் தேக்கி சிறந்ததாகவும், பயனுள்ளதாகவும் செயல்பட பின்வரும் தேவைகளைப் பெற்றிருத்தல் வேண்டும்.

1. உச்ச அளவு, மீள் வெப்ப இயக்க மின்னழுத்த வேறுபாட்டைப் பெற்றிருக்கும் மின்கல வினை.
2. மின்கல வினையில் ஈடுபடும் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை உச்சமாக இருத்தல் வேண்டும்.
3. வினைபடு பொருட்களின் மூலக்கூறு எடை மிகக் குறைவாக இருத்தல் வேண்டும்.
4. மிக உயர்ந்த அளவு, பரிமாற்ற மின்னோட்ட அடர்த்தி
5. முடிந்த வரை மிகவும் நெருங்கி அமையத்தக்க மின்முனை அமைப்புக்கள்.
6. உயர்ந்த கடத்துத்திறனும், வினைபொருட்களைக் கரைக்கும் திறனும் கொண்ட மின்பகுளிகள்
7. எடை குறைவாகவும், உறுதியும் நிலைப்புத்தன்மையும் அதிகமாக உள்ள ஆக்கப் பொருள்கள்.

இத்தேவைகள் அனைத்தும் ஒருங்கே நிறைவு செய்யப்பட வேண்டும் என்பது மிகவும் இயலாத செயல். கூடியவரை இத்தேவைகள் பூர்த்தி செய்யப்படின, உருவாகும் மின்கலம் சிறந்ததாக இருக்கும்.

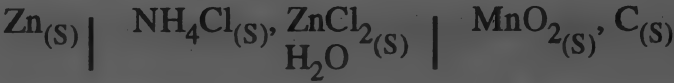
முதனிலை மின்கலன்கள் (Primary Cells)

இவ்வகையில் அடங்கும் மின்கலம் ஒரு மின்னாற்றல் மாற்றி. இதில் வினை பொருட்கள் மின்கலத்தினுள்ளேயே சேமித்து வைக்கப்படுகின்றன. இவை வினை புரிந்து, வேதி ஆற்றல் மின்னாற்றலாக நமக்குக் கிடைக்கிறது. அப்போது மின்கலம் மின்சுமை நீக்கம் (discharge) பெறுகிறது. வினைபொருட்கள் தீர்ந்து விடின் பணிபுரிவது நின்றுவிடும்.

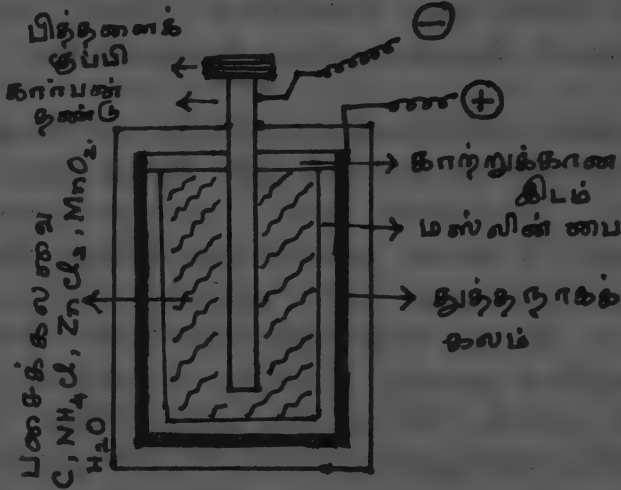
திரும்ப மின்னற்றலை உட்செலுத்தி வினைப் பொருட்களைத் திரும்பப் பெறுவது இயலாது. எனவே இவை பயன்படுத்தித் தூர எறியும் வகை மின்கலன்கள் (use and throw type cells) எனப்படும்.

பசை மின்கலம் (Dry Cells)

முதனிலை மின்கலத்துக்குச் சிறந்த எடுத்துக்காட்டு உலர் மின்கலம் ஆகும். இது உண்மையில் நீரற்றதல்ல. மின்பகுளிகள் வெளியில் வழிந்து விடாதிருக்கக் கூழ்வடிவத்தில் வைத்திருப்பதால் இதனைப் பசை மின்கலம் என அழைப்பர். லெக்லாஞ்சி (Leclanche) மின்கலம் இவ்வகையில் அடங்கும். இதனை,



எனக் குறிப்பிடலாம்.



இங்கு,

நேர்மின்முனை : துத்தநாகக் கலம்

எதிர்மின்முனை : பித்தளைக்குப்பியுடன் உள்ள கார்பன் தண்டு.

மின்பகுளி : மஸ்லின் பையில் வைக்கப்பட்ட NH_4Cl , ZnCl_2 , MnO_2 , C , H_2O கொண்ட பசை.

மின்முனைவினைகள்

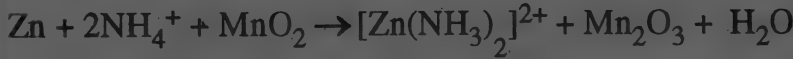
நேர்மின்முனையில் ஏற்றவினை



எதிர்மின்முனையில் ஒடுக்கவினை



எனவே மொத்தக் கல வினை



விளைபொருள் Mn_2O_3 மின்னோட்டத்திசையை மாற்றும் போது MnO_2 ஆக எலக்ட்ரான் நீக்கம் பெறுவதில்லை. எனவேதான் மின்சுமை ஏற்றம் இயலுவதில்லை.

இவை பணிபுரியாதிருக்கும்போது கூட மெதுவே ஆற்றலிழக்கின்றன. சாதாரணமாக இதன் திறந்த சுற்று (Open circuit) மி.உ.வி. 1.55 வோல்ட் ஆகும். ஆனால் செயல்படும் போது 1.3 முதல் 1.5 வோல்ட் வரையே கிடைக்கிறது. இதன் காரணம் ஓம் முனைவாக்கமும், செறிவு முனைவாக்கமுமே ஆகும். Zn ம், MnO_2 ம் தீர்ந்து விடுவதற்கு முன்பேயே இம்மின்கலத்தின் வேலைத்திறன் குறைந்து விடுகிறது. ஏனெனில் வீழ்ப்படிவாகும் $\text{Zn}(\text{OH})_2$ உள்ளிட மின்தடையை அதிகரிக்கிறது. இதனால் சில நாட்களில் வெளித்தகடு அரிக்கப்பட்டு நுண் துளைகள் உருவாக, அவற்றின் வழியாக மின்பகுளி வெளியேறி இழக்கப்பட்டு விடுகிறது.

மெர்க்குரி உலர் மின்கலம் (Mercury Dry Cells)

மின்பகுளி

வினைத்திறனற்ற நுண்துளைப் பாத்திரத்தில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ உடன் பூரிதமாக்கப்பட்ட KOH கரைசல்

நேர்மின்முனை : எஃகுத் தகட்டினால் மேற்பகுதி தூழப்பட்ட சிங்க் ரசக்கலவைத் தகடு.

எதிர்மின்முனை : C, Ag அல்லது எஃகுத் தூளுடன் (நுண்துளைகளைக் கொடுப்பதற்கும் மின்கடத்துவதற்கும்) Hg, HgO -- ன் கலவை, பசையாக்க KOH கரைசல் பயன்படுகிறது. இது வெளியிலுள்ள எஃகுத் தகட்டுடன் தொடர்புடையதாக வைக்கப்பட்டுள்ளது.

நியோப்ரீன் ரப்பர் உதவியால் இரண்டு மின்முனைகளுக்கிடையே தொடர்பு ஏற்படா வண்ணம் காக்கப்படுகிறது.

மின்முனைவினை

$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$ நேர்மின் முனையில் ஏற்றவினை

$HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg + 2OH^-$ எதிர்மின் முனையில் ஒடுக்கவினை

Hg உலர்கலன்களின் விலை அதிகம். எனவே நிலையான மின்னழுத்தம் தேவைப்படும்போது மட்டுமே பயன்படுத்தப்படுகிறது.

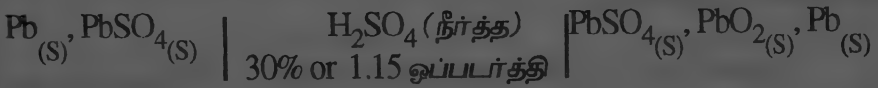
இரண்டாம் நிலை மின்கலன்கள்

லெட் சேமக்கலம் (Lead Storage Battery)

இவ்வகை மின்கலம் ஒரு மின்னாற்றல் தேக்கி, இதிலும் வினைப்பொருட்கள் மின்கலத்தினுள்ளேயே வைக்கப்பட்டுள்ளன. மின்கலம் பணியாற்றும்போது, முன்போலவே இவை வினைபுரிந்து மின்னாற்றல் விளைகிறது. ஆனால் வினைபடு பொருட்கள் தீர்ந்து போனவுடன், வெளியிலிருந்து மின்னற்றலை இம்மின்கலத்துக்குச் செலுத்தினால் வினைப்பொருட்கள் மறுபடியும் வினைபடு பொருட்கள் ஆகின்றன. அதாவது, இம்மின்கலன்களை மின்சுமை ஏற்றம் பெறச் செய்ய இயலுகிறது. எனவே இவற்றை மறுபடியும் மின்னாற்றல் தோற்றுவாயாகப் பயன்படுத்த இயலும்.

இக்காரணத்தினால்தான் இதனை ஆற்றல் தேக்கி என்கிறோம். இத்தகைய மின்சுமை ஏற்றமும், இறக்கமும் திரும்பத் திரும்ப நிகழ்த்தப்பட்டு இம்மின்கலம் நிலையாகப் பணிபுரிகிறது. இதனைச் சேமக்கலம் (accumulator) எனவும் அழைப்பர். இது 1860ல் (Plante) ப்ளான்ட்டே என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது.

இதனை,



எனக் குறிப்பிடலாம்

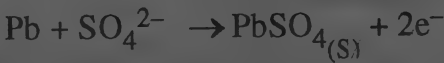
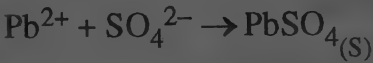
எதிர் மின்முனை : PbO_2 பொதிந்த Pb பஞ்சு

நேர்மின்முனை : லெட் உலோகத்தகடு

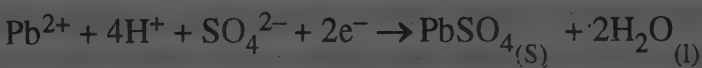
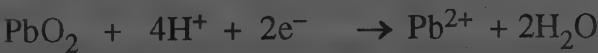
மின்பகுளி : 32 - 34% நீர்த்த கந்தக அமிலம்

மின்முனைவினை

நேர்மின்முனையில்



எதிர்மின்முனையில்



மொத்தகல வினை



இவ்வினையில் அடங்கிய 2 மின்முனைவினைகளிலும் PbSO_4 விளைகிறது. மின்கல வினையில் ஈடுபடும் ஒவ்வொரு சல்ஃப்யூரிக் அமில மூலக்கூறுக்கும் ஒரு மூலக்கூறு நீர் விளைகிறது. எனவே மின்கலம் பணிபுரியும் போது சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் செறிவு குறைந்து விடுகிறது. சில நாட்களுக்குப் பிறகு மின்கலத்தின் மி.உ.வி. குறைவதைக் காணலாம். ஆகவே மின்கல மி.உ.வி. அமிலத்தின் செறிவைப் பொறுத்து மாறுகிறது என்பது தெரிகிறது. இதனை மேற்கண்ட மின்கல வினையிலிருந்து பெறப்படும் E_{cell} க்கான கோவை (நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு) உறுதிப்படுத்துகிறது.

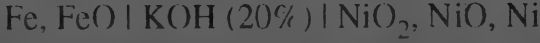
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

எனவேதான் சில நாட்களுக்குப்பிறகு அடர்த்திமானி கொண்டு அமிலத்தின் ஒப்படர்த்தியைச் சரிபார்த்து, மேலும் அடர் அமிலம் சேர்த்து மின்கலத்தை மின்கலம் ஏற்றம் பெறச் செய்வர். அமிலம் 25°C ல் 1.15 ஒப்படர்த்தி பெற்றிருத்தல் வேண்டும்.

Pb , PbO_2 ஆகியவை மின்கலம் பணியாற்றும் போது முற்றிலும் PbSO_4 ஆக மாற்றப்பட்டு விடக்கூடாது. அவ்வாறு நிகழின் மின்கலத்தின் அமைப்பே முழுவதும் பழுதுற்று விடும். எனவே இதனைத் தடுக்க மின்கலத்தை 25-30% மாற்றம் நிகழும் வரையே பயன்படுத்த வேண்டும். பின்னர் மின்கலத்தை மறு மின்கலம் ஏற்றத்திற்குட்படுத்த வேண்டும்.

காரமின்கலம் (Alkali Cell or Ni-Fe Cell) அல்லது எடிசன் (Edison) மின்கலம்

எடிசன் மின்கலம் இரண்டாம் வகை மின்கலத்திற்கு மற்றோர் எடுத்துக்காட்டாகும்.



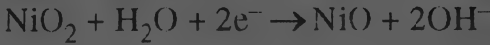
$$E^0 = -0.87 \text{ வோல்ட்} \quad E^0 = 0.49 \text{ வோல்ட்}$$

$$\therefore E^0_{\text{cell}} = 1.36 \text{ வோல்ட்}$$

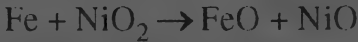
நேர்மின்முனை வினை



எதிர்மின்முனை வினை



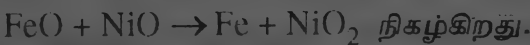
மொத்தக்கல வினை



மின்கலத்தில் ஆக்ஸைடுகள் அவற்றின் நீரேறிய நிலையில் வைக்கப்பட்டுள்ளன. அதாவது,



மின்கல வினையின் போது மின்பகுளி தீர்ந்து போவதில்லை மின்கமையேற்றத்தின்போது, மின்கல வினையின் மீள்வினை, அதாவது,



இக்கலத்தின் சிறப்பம்சம்

1. அரிக்கும் தன்மையற்ற மின்பகுளி பயன்படுகிறது.
2. நிலையான மின்னியக்க விசையைக் கொடுக்கிறது.

நிக்கல் - காட்மியம் மின்கலம்

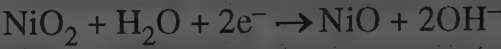
இதில் மேற்கண்ட கார மின் கலத்திலுள்ள அயர்ன் மின்முனைக்குப் பதிலாக $\text{Cd}, \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ மின்முனை பயன்படுகிறது.



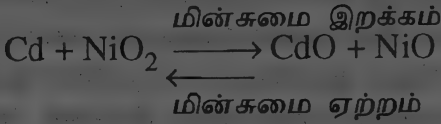
நேர்மின்முனையில் வினை



எதிர்மின்முனையில் வினை



மொத்த கலவினை



காட்மியம் அதிகம் கிடைப்பதில்லையாதலால் இம்மின்கலம் அவ்வளவாகப் பயன்படுத்தப் படுவதில்லை.

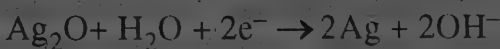
சில்வர் - சிங்க் மின்கலம்



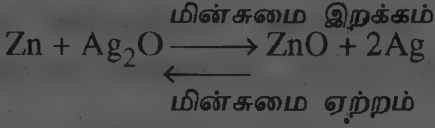
நேர்மின்முனையில் வினை



எதிர்மின்முனையில் வினை



மொத்த கலவினை



இதன் ஆற்றல் அடர்த்தி லெட் மின்கலத்தைவிட 6 மடங்கும், எடிசன் மின்கலத்தை விட 4 மடங்கும் அதிகமாகும்.

எரிபொருள் மின்கலன்கள் (Fuel Cell)

இவை மின்னாற்றல் உருவாக்கிகள். இவ்வகையில் அடங்கும் மின்கலத்தில் வினைபடு பொருட்கள் மின்கலத்தினுள் சேமித்து வைக்கப்படுவதில்லை. மின்கலத்துக்கு வெளியில் தேக்கி வைக்கப்பட்டு, அவை தொடர்ச்சியாக மின்முனைப் பரப்பிற்குக் கொண்டு வந்து தரப்படுகின்றன. இதனால் அப்பொருட்கள் வினையில் தொடர்ந்து ஈடுபட்டு மின்னாற்றலைத் தந்து கொண்டே இருக்கும். வினைப் பொருட்களைத்தருவது தடைப்படின் மின்னாற்றலை மேலும் பெற இயலாது. எனவே இவ்வகை மின்கலத்தில் மின்சுமை ஏற்றம், மின்சுமை இறக்கம் போன்ற வினைகளுக்கிடமில்லை.

எரிபொருள் மின்கலத்தின் நன்மைகள்

1. இவ்வகை மின்னாற்றல் உருவாக்கிகளின் திறன் அதிகம்
2. சுற்றுச் சூழல் மாசுபடுவதில்லை.

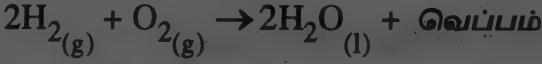
மரபு வழியில் மின்னாற்றலைத் தயாரிப்பதற்கும், எரிபொருள் மின்கலத்தில் தயாரிப்பதற்குமிடையே உள்ள வேறுபாடு

மரபு வழியில் எரிமம் எரிக்கப்படுகிறது. இதன் மூலம் கிடைக்கும் வெப்பம், நீரை நீராவியாக்கப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இந்நீராவி, மின்னியற்றி ஒன்றுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கும். டர்பனைச் சுழற்றப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. டர்பனின் சுழற்சியால் மின்னாற்றல் உருவாக்கப்படுகிறது. எரிபொருள் மின்கலன்கள்

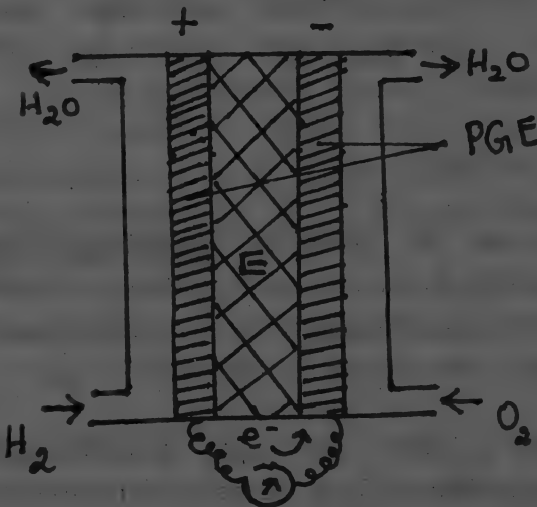
வேதியாற்றலை நேரடியாக மின்னாற்றலாக மாற்றுகின்றன. மரபு வழியில் மின்னாற்றல் உருவாக்கும் திறன் 20 - 40% மட்டுமே. எரிபொருள் மின்கலன்களின் திறன் 75% ஆகும்.

ஹைட்ரஜன் - ஆக்ஸிஜன் மின்கலம் தத்துவம்

ஹைட்ரஜனை எரித்து நீரைப் பெறும் போது வெளிவிடப்படும் வெப்பம் மின்சாரம் உற்பத்தி செய்யப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.



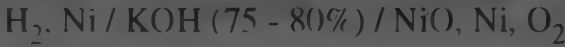
இவற்றில் பயன்படும் ஹைட்ரஜன் எளிதில் எலக்ட்ரான் நீக்கமடைகிறது. எனவே இவ்வகை மின்கலன்கள் விண்வெளிக் கப்பல்களில் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. கொடுக்கப்படும் ஹைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் ஆகியவற்றின் மொத்த கன அளவுக்குத் தகுந்த நீரை நெடுநாள் தரவல்லது இவ்வகை மின்கலம். இது முதனிலை மின்கலத்தைவிட 20 முதல் 25 மடங்கு அதிகமாகவும், டர்பைன் மின்னாற்றல் உருவாக்கியைவிட 8 முதல் 10 மடங்கு அதிகமாகவும், டீஸல் மின்னாற்றல் உருவாக்கியைவிட 50 மடங்கு அதிகமாகவும் மின்னாற்றலைத் தரவல்லது. இதன் மொத்த எடை மிகவும் குறைவு.



E - மின்பகுளி
PGE - நுண்நுளைகருள்
இரட்டை மின்வாய்கள்

இது போன்ற பல காரணங்களாலேயே இம்மின்கலம் விண்வெளிப் பயணங்களில் பெரிதும் பயன்படுகிறது. விண்வெளிப் பயணிகளுக்கு வேண்டிய மின்னாற்றல், தூய குடிநீர் ஆகிய இரண்டையும் இது ஒருங்கே தருகிறது.

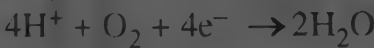
இவற்றில் பலவகை உண்டு. இதனை முதலில் உருவாக்கியவர் பேகன் (Bacon). நிலவுப் பயணத்தில் பயன்பட்ட H_2 எரிபொருள் மின்கலம் பின்வரும் அமைப்புடையது.



இதன் திறந்த சுற்று மின்னழுத்த வேறுபாடு 1.2 வோல்ட் ஆகும்.

அயனிப்பரிமாற்ற வகை (Ion Exchange Type)

ஹைட்ரஜன் எரிபொருள் மின்கலன்கள் (பாலீ ஸ்டைரீன் கல்ஃபானிக் அமில அயனிப் பரிமாற்ற சவ்வு) அயனிப் பரிமாற்ற சவ்வுகளின் உதவியுடன் அமைக்கப்படுகின்றன. ஹைட்ரஜன் அயனிகள் சவ்வின் வழியாக எளிதில் நகரும் தன்மை உடையன. நேர்மின்முனையில் உருவாகும் H^+ அயனிகள் சவ்வின் வழியாக எதிர்மின்முனையை அடைந்து, அங்கு எலக்ட்ரான்களுடனும், ஆக்ஸிஜனுடனும் இணைந்து நீரை உருவாக்குகிறது.

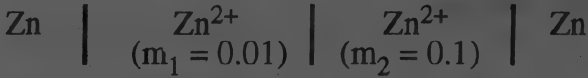


இவ்வாறு உண்டான நீர் தானாக வெளியேற்றப்படும். ஏனெனில் சவ்வு ஏற்கெனவே நீரால் பூரிதமடைந்துள்ளது. எனவே நீரைத் திரிகளின் உதவியால் வெளியேற்றி விடலாம். (விண்வெளிப் பயணத்தின்போது, பூஜ்யப் புவிசர்ப்பினால் நீர் சொட்டாது.)

இங்கு H^+ அயனிகள் மட்டுமே பெயர்வதால் இம்மின்கலத்தில் செறிவு முனைவாக்கம் நிகழ்வதில்லை. மெல்லிய சவ்வு போதுமாதலால் மின்தடையும் குறைவு.

தீர்வு செய்யப்பட்ட கணக்குகள்

1. கீழ்க்கண்ட அடர்வுக் கலத்தின் மி.உ.வி.ஐ 25°C ல் கணக்கிடுக. மின்பகுளிகளின் சராசரி வினைவலிவுக் குணகங்கள் ஒன்று எனக் கொள்க.



$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} \\ &= \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96500} \log \frac{\gamma_2 m_2}{\gamma m} \\ &= \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.1}{0.01} \\ &= 0.02951 \text{ வோல்ட்} \end{aligned}$$

2. H^+ அயனிகளின் சராசரி வினைவலிவுகள் 0.01 மற்றும் 0.001 கொண்ட இரு ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசல்களுக்கிடையே காணப்படும் திரவச்சந்தி மின்னழுத்தை 25°C ல் கணக்கிடவும், HCl ல் H^+ அயனியின் மின் பெயர்ச்சி எண் 0.83 எனக் கொள்க.

$$t_+ = 0.83$$

$$\therefore t_- = 1 - t_+ = 1 - 0.83 = 0.17$$

$$E_J = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

$$= (0.17 - 0.83) \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{96500} \log \frac{0.01}{0.001}$$

$$= -0.66 \times 0.0591 \log 10$$

$$= -0.0039 \text{ வோல்ட்}$$

3. 298°K ல் கீழ்க்கண்ட மின்கலத்தின் மி.உ.வி. 0.45 வோல்ட்



i) கரைதிற்ன் பெருக்கம் ii) AgCl ன் கரைதிற்ன் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக. 0.1MKCl 85% பிரிகை அடைந்திருப்பதாகவும், 0.1M AgNO_3 82% பிரிகை அடைந்திருப்பதாகவும் கொள்க.

தீர்வு

AgNO_3 ன் பிரிகை வீதம் = 82%

$$\left. \begin{array}{l} \% \text{Ag}^+ \text{அயனியின் அடர்வு} \\ (C_2)\text{AgNO}_3 \text{ பகுதியில்} \end{array} \right\} \frac{0.1 \times 82}{100} = 0.082 \text{ மோல் லிட்டர்}^{-1}$$

நேர்மின்முனையில் Ag^+ ன் அடர்வு = C_1 மோல் லிட்டர் $^{-1}$

$$\therefore E_{\text{Cell}} = \frac{2.303 RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

$$0.45 = 0.0591 \log \frac{0.082}{C_1}$$

$$\therefore C_1 = 1.994 \times 10^{-9} \text{மோல் லிட்டர்}^{-1}$$

0.1M KCl கரைசல் 85% பிரிகையடைந்திருப்பதால்,

$$Cl^- \text{அயனியின் செறிவு} = \frac{0.1 \times 85}{100} = 0.085 \text{ மோல் லிட்டர்}^{-1}$$

$$AgCl \text{ ன் கரைதிறன் பெருக்கம்} = [Ag^+] [Cl^-]$$

$$= 1.994 \times 10^{-9} \times 0.085$$

$$= 1.6949 \times 10^{-10}$$

$$\therefore AgCl \text{ ன் கரைதிறன்} = \sqrt{AgCl \text{ ன் கரைதிறன் பெருக்கம்}}$$

$$= \sqrt{1.6949} \times 10^{-10}$$

$$= 1.3018 \times 10^{-5} \text{ மோல் / லிட்டர்}$$

$$= 1.3018 \times 10^{-5} \times 143.5 \text{ கி / லிட்டர்}$$

$$= 186.82 \text{ கி / லிட்டர்}$$

4. 25°C வெப்பநிலையில் கீழ்க்கண்ட கலத்தின் மி.உ.வி.

0.2640. அவ்வெப்பநிலையில் கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடுக.



$$E_{Cal}^0 = 0.2422 \text{ v மற்றும் } E_{H^+, Q, QH_2}^0 = 0.6996 \text{ v}$$

தீர்வு

$$E_{\text{Cell}} = E_R - E_L$$

$$= 0.6996 - 0.0591 \text{ pH} - 0.2422$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{0.6996 - 0.2422 - 0.2640}{0.0591}$$

$$= 3.27$$

கரைசலின் மதிப்பு $\text{pH} = 3.27$

5. ஹைடிரஜன், பூரித காலமல் மின்முனைகள் இணைந்த மின்கலத்தின் மி.உ.வி. (25°Cல்) 0.8333 வோல்ட் மின்கலத்திலுள்ள HCl கரைசலின் pH மதிப்பு மற்றும் (H^+) அயனியின் அடர்வு ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

$$E_{\text{Cell}} = E_R - E_L$$

$$= E_{\text{Cal}} - E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = E_{\text{Cal}} - (-0.0591 \text{ pH})$$

$$= E_{\text{Cal}} + 0.0591 \text{ pH}$$

$$0.8330 = 0.2422 + 0.0591 \text{ pH}$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{0.8330 - 0.2422}{0.0591}$$

$$= 9.9966$$

கரைசலின் $\text{pH} = 9.9966$

$$[\text{H}^+] = \text{Antilog of } [-\text{pH}] = 1.008 \times 10^{-10} \text{ g. ion / litre}$$

6.

Ag, AgCl	HCl	கண்ணாடி	சோதனைக்	பூரித காலமல்
	0.1M		கரைசல்	மின்முனை

என்ற கலத்தின் மி.உ.வி. சோதனைக் கரைசலின் pH 4 ஆக இருப்பின் 0.1120 வோல்ட். மற்றொரு கரைசலில் மி.உ.வி. 0.3865 வோல்ட் எனின் அதன் pH என்ன? சோதனைக் கரைசலின் pH 4க்குப் பதிலாக 2.5 எனின் மி.உ.வி. என்ன?

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cal}} - E_G$$

$$= E_{\text{Cal}} - E_G^0 + 0.0591 \text{ pH}$$

$$\text{i) } E_G^0 = E_{\text{Cal}} + 0.0591 \text{ pH} - E_{\text{Cell}}$$

$$= 0.2422 + 0.0591 \times 4 - 0.1120$$

$$= 0.3666$$

$$\text{ii) } \text{pH} = \frac{E_{\text{Cell}} - E_{\text{Cal}} + E_G^0}{0.0591}$$

$$= \frac{0.3865 - 0.2422 + 0.3666}{0.0591}$$

$$= 8.6447$$

$$\text{iii) } E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cal}} - E_G^0 + 0.0591 \text{ pH}$$

$$= 0.2422 - 0.3666 + 0.0591 \times 2.5$$

$$= 0.02335 \text{ வோல்ட்.}$$

தீர்வு செய்யப்பட வேண்டிய கணக்குகள்

1. கீழ்க்கண்ட மின்கலத்தின் உதவியுடன் மெர்க்குரஸ் அயனியின் இணைதிறனைக் கணக்கிடவும்.

Hg	0.001 N மெர்க்குரஸ் நைட்ரேட் மற்றும் 0.1N HNO ₃	0.01 மெர்க்குரஸ் நைட்ரேட் மற்றும் 0.1N HNO ₃	Hg
----	------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------	----

மின்கலத்தின் மி.உ.வி. 18⁰C ல் 0.029 வோல்ட்

2.

காலமல் மின்முனை	pH தெரியாத HCl கரைசல்	குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனை
-----------------	--------------------------	-----------------------------

என்ற கலத்தின் மி.உ.வி 25⁰C ல் 0.25 வோல்ட். $E^0_{\text{Cal}} = 0.24$ வோல்ட், $E^0_{\text{H}^+, \text{Q}, \text{QH}_2} = 0.6990$ வோல்ட் என்றால் கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடவும்.

(விடை pH = 3.536)

3. $\text{Cu}^{++} | \text{Cu}$ மற்றும் $\text{Zn}^{++} | \text{Zn}$ ஆகியவற்றின் நியம மின்னழுத்தங்கள் முறையே 0.337 வோல்ட் மற்றும் - 0.763 வோல்ட் என்றால், டானியல் மின் கலத்தின் மி.உ.வி. ஐக் கணக்கிடுக.

(விடை 1.1 வோல்ட்)

4. பின்காணும் மின்கலத்தின் மி.உ.வி. ஐக் கணக்கிடுக மின் கல வினையையும் எழுதுக.



$$E^0_{\text{Cu}^{++}, \text{Cu}} = 0.34 ; E^0_{\text{Cd}^{++}, \text{Cd}} = - 0.4$$

(விடை 0.74 வோல்ட்)

5. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள கல வினைக்கு நியாய கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம், சமநிலை மாறிலி ஆகியவற்றை கணக்கிடு.



$$E^0_{\text{Zn}^{++}|\text{Zn}} = -763 \text{ v} ; E^0_{\text{Cu}^{++}|\text{Cu}} = 0.337 \text{ v}$$

$$(\text{விடை } \Delta G^0 = -212300 \text{ J}; K = 1.6122 \times 10^{37})$$

6. $\text{Cd}|\text{CdCl}_2(1\text{M})|\text{KCl}_{\text{aq}}|\text{AgCl}_{(\text{s})}, \text{Ag}$ என்ற மின்கலத்தின் மி.உ.வி. 25°C ல் 0.675 வோல்ட் ஆகும். மி.உ.வி.யின் வெப்பநிலைக் குணகம் -0.00065 வோல்ட் டிகிரி $^{-1}$ என்றால் அந்தக் கலத்தில் நிகழும் வினையை எழுதி அவ்வினையின் ΔH , ΔS இவைகளை அதே வெப்பநிலையில் கணக்கிடவும்.

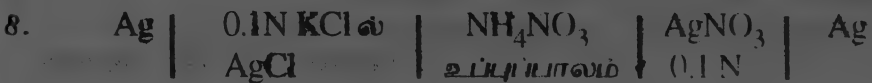
$$(\text{விடை } \Delta H = -16759 \text{ J}; \Delta S = -125.45 \text{ J})$$

7. AgCl ன் கரைதிறனை 25°C ல் கீழ்க்கண்ட கலத்திலிருந்து கண்டறிக.



கலத்தின் மி.உ.வி. 25°C ல் 0.4550 வோல்ட் 0.1M AgNO_3 மற்றும் 0.1 M KCl ஆகியவற்றின் சராசரி வினைவலிவுக் குணகங்கள் முறையே 0.82 மற்றும் 0.76 ஆகும்.

$$(\text{விடை } 1.603 \times 10^{-3} \text{ கிராம்/லிட்டர்})$$



என்ற கலத்தின் மி.உ.வி. 25°C ல் 0.45 வோல்ட் 0.1 N KCl 85%ம், 0.1 N AgNO_3 82%ம் அயனியாயிருப்பதாகக் கொண்டு
ன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை கணக்கிடுக.

(விடை 1.7068×10^{-10})

9. திரவ மின்னழுத்தம் தவிர்க்கப்பட்டிருப்பதாகக் கொண்டு
கீழ்க்கண்ட மின்கலத்தின் மி.உ.வி. 25°C ல் கணக்கிடுக.



(விடை 0.0591 வோல்ட்)

10. கீழ்க்கண்ட மின்கலத்தின் மி.உ.வி. 25°C ல் கணக்கிடுக.



(விடை 0.295 வோல்ட்)

11. $\text{Cd} | 0.5\text{N Cd} (\text{NO}_3)_2 || 0.1\text{N AgNO}_3 | \text{Ag}$ என்ற
மின்கலத்தின் 18°C ல் மி.உ.வி. ஐக் கணக்கிடவும் Cd, மற்றும் Ag
ன் நியம ஒடுக்க மின்னழுத்தங்கள் முறையே - 0.420 வோல்ட்
மற்றும் 0.798 வோல்ட் $\text{Cd} (\text{NO}_3)_2$ மற்றும் AgNO_3 பிரிகை
வீதம் முறையே 0.48 மற்றும் 0.81 ஆகும்.

(விடை: 1.263 வோல்ட்)

12. 18°C ல் கீழ்க்கண்ட மின்கலத்தின் மி.உ.வி. ஐக் கணக்கிடு.



N/10 HCl 90%ம், N KOH 75%ம் சிதைவுற்றிருப்பதாகக்
கருதவும். நீரின் கரைதிறன் பெருக்கம் 10^{-14}

(விடை: -0.747 வோல்ட்)



என்ற கலத்தின் மி.உ.வி. 25°C ல் 0.086 வோல்ட் என்றால் X ன் மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

(விடை 0.228)

14. குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனையும், பூரித காலாட் மின்முனையும் கொண்ட மின்கலத்தின் மி.உ.வி. 0.240 வோல்ட் என்றால் அக்கரைசலின் p^H ஐக் கணக்கிடவும். குவின் ஹைட்ரோன், மற்றும் காலமல் மின்முனைகளின் நியம ஒடுக்க மின்னழுத்தங்கள் முறையே 0.6990 மற்றும் 0.242.

(விடை 5.67)



என்ற மின்கலத்தின் மி.உ.வி. 25°C ல் 0.04 வோல்ட் சில்வர் அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணைக் கணக்கிடுக.

(விடை 0.3378)

வினாக்கள்

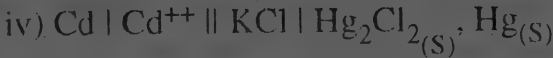
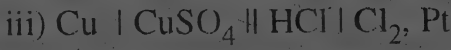
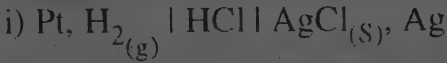
1. மின்முனை, அரைக்கலம், அரைக்கல வினை ஆகியவற்றைத் தகுந்த எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்குக.
2. மேற்கோள் மின்முனை என்றால் என்ன? விளக்குக.
3. ஒரு மின்வேதிக்கலத்திற்கும், மின்பகுப்புக் கலத்திற்குமிட உள்ள வேறுபாட்டினைத் தகுந்த எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்குக.
4. டானியல் மின்கலத்தில் நிகழும் வினையாது?

5. ஒற்றை மின்முனையமுத்தம் என்றால் என்ன? அது எவ்வாறு கண்டறியப்படுகிறது?

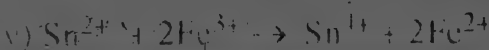
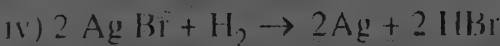
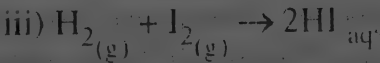
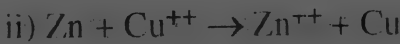
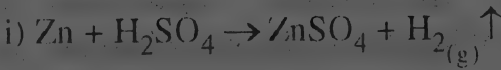
6. மீள் மின்கலம், மீளா மின்கலம் என்றால் என்ன? தகுந்த எடுத்துக்காட்டுடன் அவற்றை வேறுபடுத்திக் காட்டுக.

7. மின்கலத்தில் மின்னியக்க விசை என்றால் என்ன? மின்னழுத்தமானி முறைமூலம், மின்கலத்தின் மி.உ.வி. எவ்வாறு கண்டறியப்படுகிறது?

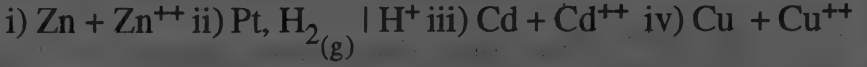
8. கீழ்க்காணும் மின்கலன்களில் நிகழும் மின்கலவினைகளை எழுதவும்.



9. கீழ்க்கண்ட வேதிமாற்றங்கள் நிகழும் மின்கலன்களை எழுதவும்.



10. கீழ்க்கண்ட அரைமின்கலன்களைப் பயன்படுத்தி முடிந்த உச்ச எண்ணிக்கையில் மின்கலன்களை அமைத்து, அவற்றின் மின் கலவினைகளை எழுதுகு. நீவிர் அமைத்த மின்கலன்களின் கலவினைகளுக்கான நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டை எழுதுக.



11. வெஸ்டன் நியம மின்கலம் பற்றிக் குறிப்பு வரைக

12. மின்முனைகளின் வகையீடு பற்றிக் குறிப்பு வரைக

13. மின்முனைகளின் வகையீடுகளை எடுத்துக் காட்டுடன் விளக்கி, மின்முனை வினைகளை எழுதவும், அவ்வினைக்கான நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடுகளை எழுதவும்.

14. கீழ்க்கண்ட ஒவ்வொரு மின்முனைகளையும் எடுத்துக் காட்டுடன் விளக்கவும்.

i) உலோகம் - உலோக அயனி மின்முனை

ii) வாயு - வாயு அயனி மின்முனை

iii) ஆக்ஸிஜன் ஏற்ற ஓடுக்க மின்முனை

15. நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையை விவரிக்க.

16. காலமல் மின்முனை பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

17. $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ (இயல்பு ஆற்றல் குறைவு $-\Delta G$) என்ற மீள்மின் கலவினைக்கான நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டை வருவிக்கவும்.

18. மின்னழுத்தங்கள் தொடர்பான நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டை வெப்ப இயக்கவியல் அடிப்படையில் வருவிக்கவும்.

19. நியம மின்னழுத்தங்களைக் கூறுவதற்கு அனைத்து நாட்டு குறியீட்டு மரபை விளக்குக.

20. மின்வேதி வரிசை என்றால் என்ன? இதன் பயன்களைக் கூறவும்.

21. $Zn^{2+} | Zn$ ன் நியம மின்முனை அழுத்தம் -0.76 ஆகும். இதிலிருந்து நீவிர் அறியும் செய்திகள் யாவை?

22. மின்கல மி.உ.வி. களை அளந்து, அந்த கலவினை இயல்பாக அல்லது தன்னிச்சையாக நிகழுமா என்பதை எவ்வாறு அறியலாம்?

23. $Cu + ZnSO_4 \rightarrow CuSO_4 + Zn$ என்ற வினை நிகழுமா நிகழாதா என்பதை எவ்வாறு அறியலாம்?

24. ஒரு மீள் வேதி மின்கலத்தின் மி.உ.வி. க்கும் அக்கல வினையின் ΔH க்குமுள்ள தொடர்பை வருவிக்கவும்.

25. ஒரு மீள் வேதி மின்கலத்தின் மி.உ.வி.க்கும் அக்கல வினையின் என்ட்ரோபி மாற்றத்திற்குமுள்ள தொடர்பை வருவிக்கவும்.

26. மின்கலன்களின் மி.உ.வி.க்கும் ΔG , ΔH , ΔS மற்றும் கலவினையின் சமநிலைமாறிலி K ஆகியவற்றிற்கிடையேயுள்ள தொடர்புகள் என்ன?

27. மின்னழுத்தமானித் தரம்பார்த்தல் பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

28. ஒரு கரைசலின் p^H ஐ நிர்ணயிக்க உதவும் மின்னழுத்தமானி முறைகளில் ஒன்றினை விவரிக்க.

29. ஹைடிரஜன் மின்முனையைப் பயன்படுத்தி ஒரு கரைசலின் p^H எவ்வாறு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. Ag அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலிலும், வீரியமிகுந்த

ஆக்ஸிஜனேற்றிகள் முன்னிலையிலும், ஹைட்ரஜன் மின்முனை ஏன் பயனாவதில்லை?

30. ஒரு கரைசலின் p^H நிர்ணயிக்க உதவும் குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனையை விவரிக்க.

31. கண்ணாடி மின்முனையைப் பயன்படுத்தி ஒரு கரைசலின் p^H எவ்வாறு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது?

32. ஆக்ஸிஜன் - ஏற்ற இறக்கக் காட்டிகண் பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

33. மின்னழுத்தமானித் தரம்பார்த்தலின் பயன்கள் யாவை?

34. அடர்வு மின்கலன்கள் என்றால் என்ன? அவை எவ்வாறு வகைப் படுத்தப்படுகின்றன?

35. அடர்வு மின் கலன்கள் என்றால் என்ன?

36. மின் பெயர்ச்சியற்ற மின்கலன்கள் என்றால் என்ன? தகுந்த எ.கா. உடன் விவரிக்கவும். அக்கலத்தின் மி.உ.விக்கான சமன்பாட்டை வருவிக்க

37. மின்பெயர்ச்சியுள்ள மின்கலன்களைத் தகுந்த எடுத்துக் காட்டுடன் விவரிக்கவும். அம் மின்கலத்தின் மி.உ.வி.க்கான கோவையை வருவிக்கவும்.

38. திரவ சந்தி மின்னழுத்தம் என்றால் என்ன? அது எவ்வாறு உண்டாகிறது? அதனை எவ்வாறு தவிர்க்கலாம்?

39. மி.உ.வி களை அளந்தறிவதன் மூலம், அரிதில் கரையும் உப்புக்களின் கரைதிறன்களை எவ்வாறு தவிர்க்கலாம்?

40. செறிவு மின்கலன்களின் பயன்களைக் கூறுக.

41. லெட் சேமக்கல அமைப்பை விவரிக்க.

42. காரீயத் தேக்க மின்கலம் (லெட் சேம மின்கலம்) எவ்வாறு செயல்படுகிறது.

43. ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் பற்றிக்குறிப்பு வரைக.

44. ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தத்தின் பயன்கள் யாவை?

45. செயலறு நிலை பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

46. படிதல் மின்னழுத்தம், சிதைவு மின்னழுத்தம் ஆகியவற்றை விளக்கவும்.

47. அடர்வு முனைவாக்கம் என்றால் என்ன?

48. முனைவாக்க வரைவாக்கி பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

49. சொட்டும் மெர்க்குரி எதிர்மின்முனை பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

50. முனைவாக்க வரைவின் பயன்கள் யாவை?

6. மின்வேதியியல்

Electrochemistry

மின் ஆற்றலுக்கும், வேதி ஆற்றலுக்கும் உள்ள தொடர்புகளை விளக்கும் வேதியியலின் பிரிவு மின்வேதியியல் ஆகும். மின் ஆற்றல் எவ்வாறு வேதிவினையை உருவாக்குகிறது என்பதை 'கடத்துதிறன்' மூலமும் வேதிவினை எவ்வாறு மின்ஆற்றலை உருவாக்குகிறது என்பதை 'மின் இயக்குவிசை' மூலமும் அறியலாம்.

மின்கடத்துதிறன்

மின்னோட்டத்தைத் தன் வழியே செல்ல அனுமதிக்கும் பொருட்கள் மின்கடத்திகள் ஆகும். இவை உலோகக் கடத்திகளாகவோ, மின்பகுளிக்கரைசல்களாகவோ இருக்கலாம். ஒருமின்பகுளி, உலோகக் கடத்தியிலிருந்து பின்வருமாறு வேறுபடுகிறது.

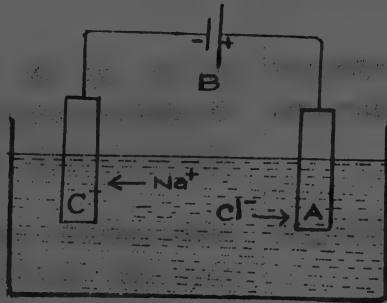
உலோகக் கடத்திகள்	மின்பகுளிக் கடத்திகள்
1. இவை உலோகங்கள் அல்லது உலோகக் கலவைகள்	இவை கரைசலில் அல்லது உருகிய நிலையில் மின்னோட்டத்தைக் கடத்தும் அயனிச் சேர்மங்கள்.
2. உலோகங்களில் எளிதில் இடம்பெயரும் எலக்ட்ரான்கள் மின்னோட்டத்தைச் சுமந்து, செல்கின்றன.	நேர்மின் மற்றும் எதிர்மின் அயனிகள் மின்னோட்டத்தைச் சுமந்து செல்கின்றன.
3. மின்னோட்டம் செலுத்தப் படும்பொழுது வேதிமாற்றம் நிகழ்வதில்லை.	மின் முனைகளில் வேதிவினைகள் நடைபெறுவதால் மின்னாற்பகுப்பு நிகழ்கிறது.
4. உலோகக் கடத்தியில் பொருள் இடம்பெயர்வதில்லை.	மின்பகுளியில் அயனி வடிவில் பொருள் இடம் பெயர்கிறது.

5. வெப்பநிலையை உயர்த்தினால் உலோகங்களின் கடத்துதிறன் குறைகிறது. ஏனெனில் வெப்பநிலை உயரும்போது, உலோக அணுக்களின் முறையற்ற இயக்கம் அதிகரிப்பதால் எலக்ட்ரான்கள் நகர்வது கடினமாகிறது.

வெப்பநிலையை உயர்த்தினால் மின்பகுளிகளின் கடத்துதிறன் உயர்கிறது. ஏனெனில் அயனிகளின் நகர்வு வேகம் அதிகரிக்கிறது.

மின்பகுளியில் நடைபெறும் கடத்தலின் வழிமுறை

இது பின்வரும் எடுத்துக்காட்டின் மூலம் விளக்கப்படுகிறது. சோடியம் குளோரைடு கரைசலில் இரு பிளாட்டினம் மின்முனைகள் அமிழ்த்தி வைக்கப்பட்டுள்ள மின்கடத்து திறனறிகலன் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது. மின்முனைகள் B என்ற மின்கல அடுக்குடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. மின்கல அடுக்கின் எதிர்மின்பகுதியுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள C என்ற மின்முனை எதிர்மின்முனை ஆகும். இதன் வழியாக மின்கல அடுக்கிலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் கரைசலில் நுழைகின்றன. மின்கல அடுக்கின் நேர்மின் பகுதியுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள A என்ற மின்முனை நேர்மின் முனையாகும். இதன் வழியாகவே கரைசலிலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் வெளியேறி மின்கல அடுக்கை அடைகின்றன.

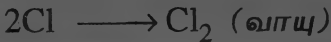
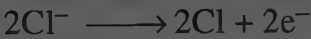


கரைசலில் Na^+ , Cl^- அயனிகளுடன், நீர் மிகக் குறைந்த அளவில் பிரிகை அடைவதால் உண்டான H^+ , OH^- அயனிகளும் உள்ளன. மின்சுற்றைப் பூர்த்தி செய்து, கரைசலின் வழியே மின்னோட்டம் செலுத்தப்படும் பொழுது, நேர்மின்முனையில் குளோரின் வாயுவும், எதிர்மின்முனையில் ஹைட்ரஜன் வாயுவும் வெளியேறுகின்றன. மேலும், எதிர்மின் முனையைச் சுற்றி சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுக் கரைசல் உண்டாகிறது. இம்மாற்றங்களைக் கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம்.

C என்ற எதிர்மின் முனை வழியாகக் கரைசலினுள் நுழைந்த எலக்ட்ரான்கள் H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து ஹைட்ரஜன் அணுக்களைக் கொடுக்கின்றன. இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இணைந்து ஒரு மூலக்கூறு ஹைட்ரஜன் உருவாகிறது. இது வாயுவாக எதிர்மின்முனையில் வெளியேறுகிறது.



குளோரைடு அயனிகள் நேர்மின்முனைக்குச் சென்று அங்கு எலக்ட்ரான்களை இழந்து குளோரின் அணுக்களாகின்றன. இரு குளோரின் அணுக்கள் இணைந்து மூலக்கூறுகளாக மாறி குளோரின் வாயு வெளியேறுகிறது.



எனவே, எதிர்மின்முனையிலிருந்து இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் பெறப்பட்டு, அவை நேர்மின்முனையில் மீண்டும் விடப்படுகின்றன.

கரைசலிலிருந்து H^+ அயனிகள் நீக்கப்பட்டதால் OH^- அயனிகள் அதிக அளவில் கரைசலில் நிலவுகின்றன. இவை எதிர்மின்முனை அருகே காணப்படும் Na^+ அயனிகளுடன் சேர்வதால், அம்மின்முனையைச் சுற்றி சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு உண்டாகிறது.

மின்னோட்டம் செலுத்தப்படும்பொழுது, ஒரு மின்பகுளியில் ஏற்படும் வேதிமாற்றம் மின்னாற்பகுப்பு எனப்படும்.

ஃபாரடேயின் மின்னாற்பகுப்பு விதிகள்

ஃபாரடேயின் மின்னாற்பகுப்பு முதல்விதி

மின்னாற்பகுப்பின்பொழுது, மின்முனையில் படியக்கூடிய அல்லது வெளியேறக்கூடிய பொருளின் எடை மின்பகுளியின் வழியாகச் செலுத்தப்படும் மின்னோட்டத்தின் அளவுடன் நேர்விகிதத்தில் இருக்கும்.

$$W \propto Q$$

(W என்பது பொருளின் எடை

Q என்பது மின்னோட்டத்தின் அளவு - கூலும்களில்)

$$\text{அல்லது } W = ZQ$$

(Z என்பது மின்முனையில்படியும் பொருளின் மின்வேதிச் சமானம்)

ஆகவே, மின்வேதிச் சமானம் என்பது ஒரு மின்பகுளியின் வழியாக ஒரு கூலும் மின்னோட்டம் செலுத்தப்படும்பொழுது, மின்முனையில் படியும் அல்லது வெளிப்படும் பொருளின் எடை ஆகும். இது கிலோகிராம் கூலும்⁻¹ என்ற அலகில் சொல்லப்படுகின்றது.

$$Q = It$$

[I - என்பது மின்னோட்டச் செறிவு (ஆம்பியரில்)

t-என்பது மின்னோட்டம் செலுத்தப்படும் நேரம் (வினாடிகளில்)]

$$\text{ஆகவே } W = ZIt.$$

ஃபாரடேயின் மின்னாற்பகுப்பு இரண்டாம் விதி

ஒரே அளவு மின்னோட்டம் வெவ்வேறு மின்பகுளிகளின் வழியாகச் செலுத்தப்படும்பொழுது, மின்முனையில் படியும் அல்லது வெளியேறும் பொருட்களின் எடைகள் அதனதன் சமான எடையுடன் நேர்விகிதத்தில் இருக்கும்.

ஒரே அளவு மின்னோட்டத்தைச் செலுத்துவதனால் மின்முனையில் படியும் இருவேறு பொருட்களின் எடைகள் W_1 , W_2 எனவும், அவற்றின் வேதிச்சமான் எடைகள் E_1 , E_2 எனவும் இருந்தால், ஃபாரடேயின் இரண்டாம் விதிப்படி,

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

எடுத்துக்காட்டாக, வரிசையாக இணைக்கப்பட்டிருக்கும் இரண்டு மின்னாற்பகுப்புக் கலன்களில் அடங்கியுள்ள $AgNO_3$, $CuSO_4$ கரைசல்களின் வழியாக ஒரே அளவு மின்னோட்டம் செலுத்தப்படும்பொழுது,

$$\begin{aligned} \frac{\text{படியும் வெள்ளியின் எடை}}{\text{படியும் தாமிரத்தின் எடை}} &= \frac{\text{வெள்ளியின் சமான் எடை}}{\text{தாமிரத்தின் சமான் எடை}} \\ &= \frac{107.88}{31.8} \end{aligned}$$

வெள்ளியின் மின்வேதிச்சமானம் 0.001118. அதாவது ஒரு கூலும் அளவு மின்னோட்டத்தால் 0.001118 கிராம் வெள்ளியைப் படிய வைக்கலாம். எனவே, ஒரு கிராம் சமான எடை வெள்ளியைப் படியவைக்கத் தேவையான மின்னோட்டம்

$$\frac{107.88}{0.001118} = 96,493 \text{ கூலும்} \approx 96,500 \text{ கூலும்}$$

இரண்டாம் விதியின்படி ஒரு கிராம் சமானஎடை அளவுள்ள எந்தப் பொருளையும் படிய வைக்கத் தேவையான மின்னோட்டம் 96,500 கூலும் ஆகும். இது ஒரு ஃபாரடே என அழைக்கப்படுகிறது. (1 ஃபாரடே = 96,500 கூலும்கள்)

ஃபாரடேயின் இரண்டாம் விதியின் முக்கியத்துவம்

1) ஃபாரடே மதிப்பு ஒரு தனிமத்தின் சமான எடையைக் கணக்கிடப் பயன்படுகிறது.

ஒரு கூலும் மின்னோட்டம் விடுவிப்பது = மின்வேதிச் சமானம்

96,500 கூலும் மின்னோட்டம் விடுவிப்பது = மின்வேதிச் சமானம் \times 96,500

= 1 கிராம் சமான எடை

2) கரைசலின் மூலம் செலுத்தப்படும் மின்னோட்டத்தின் அளவைக் கணக்கிடப்பயன்படுகிறது. இதற்கு கூலாமீட்டர் உபயோகிக்கப்படுகிறது. ஒரு வெள்ளி கூலா மீட்டரில் பிளாட்டின கிண்ணம் எதிர்மின்முனை மற்றும் கலனாகவும், வெள்ளிக் கம்பி நேர்மின்முனையாகவும் இருக்கும். சில்வர் நைட்ரேட் கரைசல் மின்பகுளி ஆகும். கிண்ணம் மின்னாற் பகுப்பிற்கு முன்பு ஒரு முறையும், மின்னாற்பகுப்பிற்குப் பின்னர் கழுவி உலர்த்திய நிலையில் மறுமுறையும், எடை காணப்படுகிறது. இரண்டிற்குமுள்ள வேறுபாட்டிலிருந்து அதில் படிந்துள்ள வெள்ளியின் எடை அறியப்படும். 107.88 கிராம் வெள்ளியைப் படிய வைக்க 96,500 கூலும் மின்னோட்டம் தேவை என்பதிலிருந்து, கரைசலின் வழியே செலுத்தப்படும் மின்னோட்டத்தின் அளவு கணக்கிடப்படுகிறது.

3) அடிப்படையான மின்சுமையின் மதிப்பைக் கணக்கிடப்பயன்படுகிறது. ஒரு கிராம் சமான எடை அளவுள்ள அயனிகளை விடுவிக்க ஒரு ஃபாரடே மின்னோட்டம் தேவை. அதாவது, ஒரு கிராம் சமான எடை அயனிகள் சுமக்கும் மின்சுமையின் அளவு ஒரு ஃபாரடே. அயனியின் இணைதிறன் n எனில், ஒரு மோல் அயனிகளின் மின்சுமை n ஃபாரடே அல்லது nF கூலும்கள். ஒரு மோல் என்பது அவகாட்ரோ எண்ணைக் குறிப்பதால், ஒரு

அயனியின் மீதுள்ள மின்சுமை $\frac{nF}{N_0}$ கூலும் ஆகும். அதாவது

ஒவ்வொரு அயனியின் மின்சுமையும் $\frac{F}{N_0}$ என்னும் ஓர் அடிப்படை

அலகின் எளிய பெருக்குத் தொகையாகும். இந்த அடிப்படை

மின்சுமையின் மதிப்பு $\frac{96,500}{6.023 \times 10^{23}} = 1.6024 \times 10^{-19}$ கூலும். இந்த

மதிப்பு மில்லிகன் போன்றோரால் நிர்ணயிக்கப்பட்ட எலக்ட்ரானின் மின்சுமையைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளது.

ஓம்விதி

ஒரு மின்கடத்தியின் வழியாகச் செல்லும் மின்னோட்டத்திறன், மின்கடத்தியின் இரு முனைகளுக்குமிடையே உள்ள மின்னழுத்த வேறுபாட்டிற்கு நேர்விகிதத்திலும், மின்கடத்தியின் மின்தடைக்கு எதிர்விகிதத்திலும் இருக்கிறது.

$$I = \frac{E}{R}$$

I - மின்னோட்டத்திறன் (ஆம்பியர்களில்)

E - மின்னழுத்த வேறுபாடு (வோல்ட்களில்)

R - மின்தடை (ஓம்களில்)

ஓம்விதி உலோகக் கடத்திகளுக்கும், மின்பகுளிக் கடத்திகளுக்கும் பொருந்தும்.

மின்பகுளிகளின் கடத்துதிறன்

மின்வேதியியலைப் பொறுத்தவரை மின்தடைக்குப் பதில் கடத்துதிறன் (C) என்ற பதமே அதிகம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. கடத்துதிறன் என்பது மின்தடையின் தலைகீழ் மதிப்பாகும்.

$C = 1 / R$ இதன் அலகு ஓம்⁻¹ அல்லது 'மோ' (mho). S (சீமன் SIEMEN) என்பது கடத்துதிறனுக்கான SI அலகு. இது ஓம்⁻¹ க்குச் சமம்.

ஒரு மின்கடத்தியின் மின்தடை அதன் நீளத்துடன் நேர்விகிதத் தொடர்பும், குறுக்கு வெட்டுப் பரப்புடன் எதிர்விகிதத் தொடர்பும் கொண்டுள்ளது.

$$R \propto l/a$$

அல்லது $R = \rho \frac{l}{a}$

இங்கு R - மின்தடை (ஓம்)

l - நீளம் (செ.மீ.)

a - குறுக்குப் பரப்பளவு (செ.மீ²)

ρ - நியம மின்தடை

$l = 1$ செ.மீ, $a = 1$ செ.மீ² ஆக இருக்கும்பொழுது $R = \rho$ அதாவது 1செ.மீ. நீளமும், 1சதுர செ.மீ. குறுக்குப் பரப்பளவும் கொண்ட ஒரு கடத்தியின் மின்தடை அதன் நியமமின்தடை ஆகும். அல்லது 1செ.மீ³ கடத்தியின் மின்தடை அதன் நியமமின்தடை எனப்படும்.

நியம மின்தடையின் தலைகீழ்மதிப்பு நியமகடத்துதிறன் K எனப்படும். இது ஒரு செ.மீ³ கடத்தியின் கடத்துதிறன் ஆகும்.

$$K = 1/\rho$$

$$\rho = (a/l) \times R$$

$$K = 1/\rho$$

$$K = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{R}$$

$$= \frac{1}{a} \cdot C$$

$$= \frac{\text{செ.மீ.}}{\text{செ.மீ}^2} \times \text{ஓம்}^{-1}$$

எனவே K ன் அலகு $\text{ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ}^{-1}$ SI அலகில் K ன் மதிப்பு $S \text{ மீட்டர்}^{-1}$

ஒரு மின்பகுளிக் கரைசலின் கடத்துதிறன் என்பது கடத்து திறனறிகலன் மூலம் அளவிடப்படுகிறது. அதில் கண்ணாடிக் குழாயினுள் உருக்கி இணைக்கப்பட்ட இரு பிளாட்டினம் மின்முனைகள் உண்டு. ஒரு கடத்து திறனறிகலனில் இரு பிளாட்டினம் மின்முனைகளுக்கிடையே உள்ள தூரம் (l), அதன் குறுக்குப்பரப்பளவு (a) ஆகியவை மாறிலிகள். எனவே l/a ன் மதிப்பு ஒரு மாறிலி. இது கலமாறிலி எனப்படும். இதன் அலகு செ.மீ^{-1} ஆகும்.

சமான எடை கடத்துதிறன் (λ)

ஒரு கிராம் சமான எடை அளவுள்ள மின்பகுளி கரைந்துள்ள கரைசலின் கடத்துதிறன் சமானஎடை கடத்துதிறன் ஆகும். இது நியம கடத்துதிறன் மற்றும் ஒரு கிராம் சமான எடை அளவுள்ள மின்பகுளி கரைக்கப்பட்டிருக்கும் கரைசலின் கனஅளவு (V_{cc}) ஆகிய இரண்டின் பெருக்குத் தொகைக்குச் சமம்.

$$\lambda = \kappa V$$

$$\begin{aligned} \text{இதன் அலகு } \lambda &= \text{ஓம்}^{-1} \times \text{செ.மீ}^{-1} \times \text{செ.மீ}^3 \times \text{கிராம் சமானம்}^{-1} \\ &= \text{ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ}^2 \text{ கிராம் சமானம்}^{-1} \end{aligned}$$

கரைசலின் செறிவு நார்மாலிட்யில் (N) குறிப்பிடப்படும் பொழுது

$$\lambda = \frac{1000 \kappa}{N}$$

மோலார் கடத்துதிறன் μ

ஒரு மோல் மின்பகுளி கரைந்துள்ள கரைசலின் கடத்துதிறன் மோலார் கடத்துதிறன் என வரையறுக்கப்படுகிறது.

இது நியம கடத்துதிறன் மற்றும் ஒரு மோல் மின்பகுளியைக் கொண்ட கரைசலின் கனஅளவு (V_1CC) ஆகிய இரண்டின் பெருக்குத்தொகை ஆகும்.

$$\mu = \kappa V_1$$

இதன் அலகு ஓம்⁻¹ செ.மீ² மோல்⁻¹

கரைசலின் மோலாரிட்டி M எனும் பொழுது

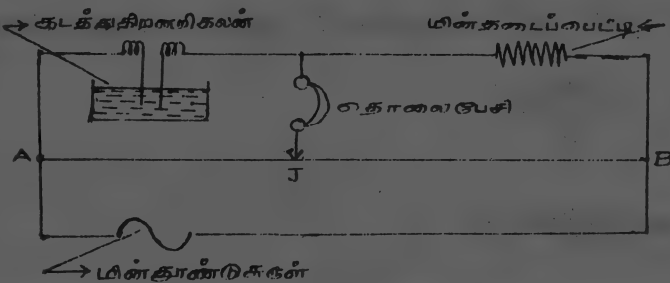
$$\mu = 1000 \kappa / M$$

மின்பகுளிக் கரைசலின் கடத்துதிறனை அளத்தல்

கடத்துதிறனை அளவிடுவதற்கு வீட்ஸ்டன் சமனச்சுற்று முறை பின்பற்றப்படுகிறது. பரிசோதனை இரு படிகளில் நிகழ்த்தப்படுகிறது. அவை (அ) கல மாறிலியை நிர்ணயித்தல் (ஆ) கடத்துதிறனை நிர்ணயித்தல்.

கலமாறிலியை நிர்ணயித்தல்

படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளவாறு இணைப்புகள் கொடுக்கப்படுகின்றன. நியம கடத்துதிறன் தெரிந்த பொட்டாசியம் குளோரைடுக் கரைசல் கடத்து திறனறிகலனில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. மின்கற்றில் R என்ற அளவு தெரிந்த மின்தடை புகுத்தப்படுகிறது. AB என்ற கம்பியைத்



(கடத்துதிறனை அளத்தல்)

தொட்டிருக்கும் தொடர்பை ஒரு முனையிலிருந்து மெதுவாக நகர்த்திக் கொண்டே போனால், தொலைபேசியில் ஒலி கீழ்மட்டத்திற்குப் போகுமிடமான 'J' எனும் புள்ளியை அறியலாம். AJ, JB ஆகிய நீளங்கள் அளக்கப்படுகின்றன. இப்பொழுது, மின்பகுளியின் மின்தடை

$$\frac{\text{மின்தடைப் பெட்டியிலுள்ள மின்தடை}}{R_{KCl}} = \frac{R_{KCl}}{R} = \frac{AJ}{JB}$$

$$R_{KCl} = \frac{AJ}{JB} \times R$$

KCl கரைசலின் நியம கடத்துதிறன் $K = \frac{1}{R_{KCl}} \times \text{கலமாறிலி}$

$$\text{எனவே, கலமாறிலி} = K \times R_{KCl}$$

கடத்துதிறனை நிர்ணயித்தல்

கடத்துதிறனை கலன் நன்கு கழுவப்பட்ட பின்னர், கடத்துதிறன் நிர்ணயிக்கப்பட வேண்டிய கரைசலினால் நிரப்பப்படுகிறது. மேற்கண்ட பரிசோதனை மீண்டும் செய்யப்பட்டு, தொலைபேசியில் ஒலி கீழ்மட்டத்திற்குப் போகுமிடமான 'J' எனும் புள்ளி அறியப்படுகிறது.

$$\text{இப்பொழுது } \frac{R \text{ கரைசல்}}{R} = \frac{AJ'}{JB}$$

$$\therefore R \text{ கரைசல்} = \frac{AJ'}{JB} \times R$$

கரைசலின் தடையை இவ்வாறு கணக்கிட்டபின் நியம கடத்துதிறனைக் கீழ்க்கண்டவாறு கணக்கிடலாம்.

$$K \text{ கரைசல்} = \text{கலமாறிலி} \times \frac{1}{R \text{ கரைசல்}}$$

கரைசலின் சமான கடத்துதிறன் $\lambda = \frac{1000 \text{ K கரைசல்}}{C}$

(இங்கு C - கரைசலின் செறிவு (கிராம் சமானம் / லிட்டர் என்ற அலகில்)

மேற்கண்ட சோதனையில் கடத்துதிறனை அளவிடத் தூண்டு சுருளைப் பயன்படுத்தி மாறுதிசை மின்னோட்டம் செலுத்தப்படுகிறது. நேர்மின்னோட்டத்தைப் பயன்படுத்தினால், மின்னாற்பகுப்பு ஏற்படுவதன் காரணமாக, மின்முனைகளில் வாயுக்கள் வெளிப்பட்டு மின்னோட்டத் துருவகரணம் ஏற்படுகிறது. இதனால் கரைசலின் செறிவு மாறுபட்டு, கரைசலின் மின்கடத்து திறனும் மாறுகிறது. மாறுதிசை மின்னோட்டம் செலுத்தப்படும்பொழுது, ஒவ்வொரு மின்முனையும் மாறி, மாறி நேர்மின்வாயாகவும் எதிர்மின்வாயாகவும் செயல்படும். இதனால் ஒரு சுற்றில் நிகழும் சிறிய வேதிமாற்றம், அடுத்த சுற்றில் எதிர்திசையில் நிகழ்ந்து துருவகரணம் தவிர்க்கப்படுகிறது.

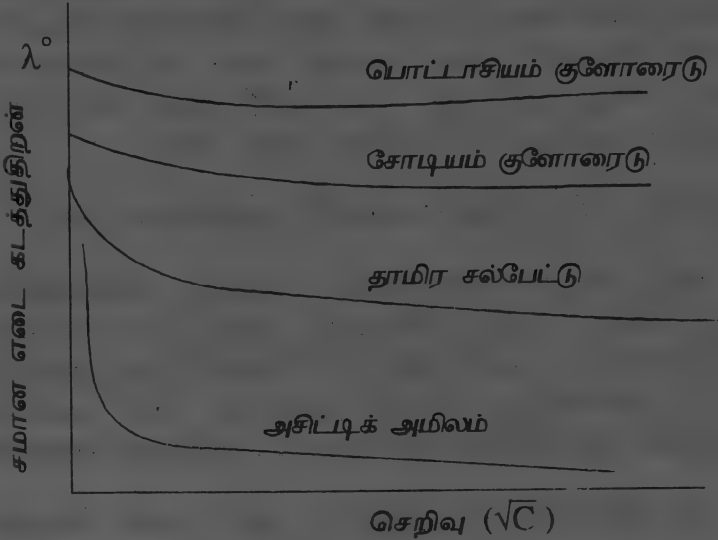
கடத்துதிறன் அளக்கும் கரைசலைத் தயாரிப்பதற்குப் பயன்படுத்தப்படும் நீரில் எவ்வித மாசும் இல்லாமல் தூய்மையாக இருக்கவேண்டும். இதனைப் பெற வாலை வடிநீர் மீண்டும், மீண்டும் காய்ச்சி வடிக்கப்படுகிறது. இந்நீர் 'மின்கடத்துதிறன் நீர்' என்று அழைக்கப்படுகிறது.

கடத்து திறனறிக்கலன்கள் பைரக்ஸ் கண்ணாடியாலானவை. இவற்றில் அழுத்தமாக இணைக்கப்பட்டுள்ள இரு பிளாட்டினத் தகடுகள் மின்முனைகளாகும். இவற்றின் மீது புதிதாகப் பிளாட்டினம் பூச்சைப் படியச் செய்வதால் இவற்றின் பரப்பளவும், துல்லியமாக ஒலிக்குறைவை வெளிப்படுத்தும் திறனும் அதிகரிக்கும்.

வெப்பநிலையைப் பொறுத்து கடத்துதிறன் மாறுவதால், வெப்பச் சீர் நிலைக் கருவியில், கடத்து திறனறி கலனை அமிழ்த்தி வைப்பதன் மூலம் வெப்பநிலை மாறாமல் வைக்கப்படுகிறது.

நீர்த்தலுக்கேற்ப கடத்துதிறன் மாறுபடுதல்

மின்பகுளியின் செறிவினைப் பொறுத்து, சமான எடை கடத்துதிறன் மாறுபடுகிறது என்று கோல்ராஷ் கண்டார். நீர்த்தல் அதிகரிக்கும் பொழுது கடத்துதிறனும் அதிகரிக்கிறது. மின்பகுளிகளின் சமான எடை கடத்துதிறன்களை அவற்றின் செறிவுகளின் வர்க்கமூலங்களுக்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்தால் படத்தில் காட்டியுள்ளவாறு வரைகோடுகள் கிடைக்கின்றன.



பொட்டாசியம் குளோரைடு, சோடியம் குளோரைடு, தாமிர சல்பேட்டு, அசிட்டிக் அமிலம் போன்ற சில மின்பகுளிகளின் கடத்துதிறன்களை நோக்குகையில், அவை நீர்த்தலால் அதிகரிப்பதைக் காணலாம். இவற்றுள் பொட்டாசியம் குளோரைடு, சோடியம் குளோரைடு போன்றவற்றின் கடத்துதிறன் அதிகரிப்பதைவிட, அசிட்டிக் அமிலம் போன்ற மின்பகுளிகளின் கடத்துதிறன் அதிகரிப்பது அதிகமாக உள்ளது. நீர்த்தலால் கடத்துதிறனில் அதிக மாற்றம் காட்டாத பொட்டாசியம் குளோரைடு, சோடியம் குளோரைடு போன்ற மின்பகுளிகள் மிகையளவு மின்பகுளிகள் அல்லது வன்பகுளிகள் எனப்படும். குறைவான கடத்துதிறனைப் பெற்றிருந்து நீர்த்தலால் அது பெரிதும் அதிகரிக்கப்பெறும் அசிட்டிக் அமிலம் போன்ற மின்பகுளிகள் குறையளவு மின்பகுளிகள் அல்லது வன்பகுளிகள் என அழைக்கப்படும்.

வன்பகுளிகளின் சமானஎடை கடத்துதிறன் எப்போதும் அதிகமாகவே இருக்கும். நீர்த்தலால் அது சிறிதளவே உயர்ந்து ஓர் உச்ச நிலையை அடைந்து நிலைத்து விடுகிறது. அதன் வரைகோட்டை பூஜ்யச் செறிவு நிலைக்கு நீட்டித்து வரம்பற்ற நீர்த்தலில் அதன் சமான எடை கடத்துதிறனான λ° அல்லது λ_∞ மதிப்பைப் பெறலாம்.

மென்பகுளிகளின் கடத்துதிறன் சாதாரணமாகக் குறைவாகவே இருக்கும். ஆனால் நீர்த்தலால் அது பெரிதும் உயர்கிறது. அதன் வரைகோட்டை பூஜ்யச் செறிவு நிலைக்கு நீட்டித்து வரம்பற்ற நீர்த்தலில் அதன் சமான எடை கடத்துதிறனான λ° மதிப்பைப் பெற முடியாது. ஏனெனில் இதன் வரைகோட்டை நீட்டினால் வரைகோடு Y அச்சை வெட்டாது.

சமானஎடை கடத்துதிறன் அதிகரிப்பதற்கான காரணம்

நீர்க்கும்போது வன்பகுளிகள் மற்றும் மென்பகுளிகளின் கடத்துதிறன்கள் அதிகரிக்கின்றன. இதற்கான காரணங்கள் வெவ்வேறானவை. மென்பகுளிகளில் நீர்க்கும்போது அயனியாதல் வீதம் α அதிகரிக்கிறது. எனவே, கரைசலில் உள்ள அயனிகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கிறது. சமானஎடை கடத்துதிறனும் அதிகரிக்கிறது.

வன்பகுளியைப் பொறுத்தவரை இவ்விளக்கம் பொருந்தாது. ஏனெனில் இவை திண்ம நிலையிலேயே 100% அயனியான நிலையில் உள்ளன. இவற்றின் $\alpha=1$. நீர்த்தலின் போது இவற்றின் கடத்துதிறன் அதிகரிப்பதற்கான காரணம் அயனிகளின் நகர்வேகம் அதிகரிப்பதேயாகும். நீர்க்கும்போது கரைசலின் பாகுத்தன்மை குறைவதாலும், நீர்த்த கரைசல்களில் அயனிச் சூழல் மறைவதாலும் அயனிகளின் வேகம் அதிகரித்து கடத்துதிறனும் அதிகரிக்கிறது.

நீர்த்தலும், நியம கடத்துதிறனும்

நியம கடத்துதிறன் என்பது ஒரு மி.லி. கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் கடத்துதிறன் ஆகும். நீர்த்தலின்போது அயனிகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிப்பதைவிட, கரைசலின் கனஅளவு பெரிதும் அதிகரிக்கிறது. எனவே ஒரு மி.லி. கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் எண்ணிக்கை குறைகிறது. எனவே, நியம கடத்துதிறன் குறைகிறது.

அயனியாதல் வீதம் அல்லது பிரிகை வீதம் - α

இது மின்பகுளியின் மொத்தச் செறிவில் அயனியாதும், பின்ன அளவு என வரையறுக்கப்படுகிறது. வரம்பற்ற நீர்த்தலில் கடத்துதிறன் ஓர் உச்சநிலையை அடைந்து நிலைத்துவிடுகிறது. வரம்பற்ற நீர்த்தலில் அயனியாதல் முழுமையடைந்து விடுவதால் இவ்வாறு நிகழ்கிறது என அனுமானிக்கலாம். அதாவது, வரம்பற்ற நீர்த்தலில் அயனியாதல் வீதம் $\alpha = 1$. மற்ற செறிவுகளில் அயனியாதல் வீதம்,

$$\alpha = \frac{\text{குறிப்பிட்ட செறிவில் சமான எடை கடத்து திறன்}}{\text{வரம்பற்ற நீர்த்தலில் சமான எடை கடத்து திறன்}}$$

$$= \frac{\lambda_c}{\lambda^\circ}$$

மிகையளவு மின்பகுளிகளும், குறையளவு மின்பகுளிகளும்

மிகையளவு மின்பகுளிகள்	குறையளவு மின்பகுளிகள்
1. சாதாரண வெப்பநிலை மற்றும் செறிவுகளில் இவை முற்றிலும் அயனியாகின்றன.	சாதாரண வெப்பநிலை மற்றும் செறிவுகளில் இவை முற்றிலும் அயனியாவதில்லை அயனிகளுக்கும், அயனியாகாத மூலக்கூறுகளுக்கும் இடையே சமநிலை நிலவுகிறது.
2. அயனியாதல் வீதம் ஒன்று.	அயனியாதல்வீதம் ஒன்றைவிடக் குறைவு
3. உயர்ந்த கடத்துதிறன் மதிப்புக் கொண்டவை.	குறைந்த கடத்துதிறன் மதிப்புக் கொண்டவை.
4. நீர்த்தலினால் சமான எடை கடத்துதிறனில் குறிப்பிடத்தக்க உயர்வு தோன்றுவதில்லை. சிறிதளவே உயர்வு ஏற்படுகிறது.	நீர்த்தலினால் சமான எடை கடத்துதிறன் பெருமளவு உயர்கிறது.
5. இவை இணக்கம் கொள்வதில்லை.	சில துழ்நிலைகளில் இணக்கம் கொள்கின்றன.
6. எடுத்துக்காட்டுகள் NaOH, KCl	எடுத்துக்காட்டுகள் NH_4OH , CH_3COOH

அயனிகளின் இடப்பெயர்ச்சி அல்லது நகர்வு

மின்பகுளிக்கரைசல்களின் வழியே மின்னோட்டம் செலுத்தப்படும்போது, அவற்றிலுள்ள அயனிகள் மின்முனைகளை நோக்கி நகர்கின்றன. நேர்மின்சுமை கொண்ட அயனிகள் எதிர்மின்முனையை நோக்கியும், எதிர்மின்சுமை கொண்ட அயனிகள் நேர்மின்முனையை நோக்கியும் நகர்கின்றன. எனவே, முன்னவை, நேர்அயனிகள் (Cations) எனவும், பின்னவை எதிர்அயனிகள் (Anions) எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.

கரைசலின் செறிவு மாறுபாடு மற்றும் இருமின்முனை களுக்கிடையே செலுத்தப்படும் மின்னழுத்த வேறுபாடு காரணமாக அயனிகள் நகர்கின்றன. கரைசலின் பாகுத்தன்மை அயனிகளின் இவ்வேகத்தைக் குறைக்கிறது. இதன் விளைவாக அயனி ஒரு குறிப்பிட்ட வேகத்துடன் நகர்கிறது. இதுவே அயனிகளின் நகர்வேகம் எனப்படுகிறது. கரைசலின் கடத்துதிறனை இவ்வேகம் நிர்ணயிக்கிறது.

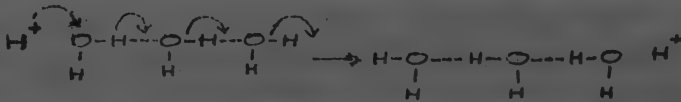
இரு மின்முனைகளுக்கிடையே மின்னழுத்த வேறுபாடு ஒரு வோல்ட்/செ.மீ. என்று இருக்கும்பொழுது, ஒரு அயனி ஒரு விநாடியில் நகரும் தூரம் அதன் நகர்வேகம் என வரையறுக்கப்படுகிறது.

நகர்வு வேகத்தைப் பாதிக்கும் காரணிகள்

1. ஊடகத்தின் பாகுத்தன்மை அதிகரிக்கும் பொழுது, அயனிகளின் நகர்வு வேகமும், கரைசலின் கடத்துதிறனும் குறைகின்றன.
2. அயனியின் மின்சுமை அதிகரிக்கும் பொழுது அதன் நகர்வு வேகமும், கடத்து திறனும் அதிகரிக்கின்றன.
3. அயனியின் உருவளவு அதிகமானால், அதன் நகர்வு வேகமும், கடத்துதிறனும் குறைகின்றன (எ.கா) அசிடேட், $(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, புரொபியனேட் $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)$, பியூட்டிரேட் $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)$, ஆகிய அயனிகளின் λ° மதிப்புகள் முறையே 40.9, 35.8, 32.6 ஓம்¹ செ.மீ² கி.சமமானம்⁻¹ ஆக உள்ளன

மேற்கண்ட கருத்தின் அடிப்படையில் கார உலோக அயனிகளான Li^+ , Na^+ , K^+ , ஆகியவற்றின் நகர்வேகம் மற்றும் கடத்துதிறன்களை ஒப்பிடலாம். இவற்றின் உருவளவு Li^+ -லிருந்து K^+ க்கு செல்லும்போது அதிகரிப்பதால் Li^+ அயனி K^+ அயனியைவிட வேகமாக நகரும் என எதிர்பார்ப்போம். ஆனால் இதற்கு எதிர்மாறான முடிவை சோதனைகள் வெளிப்படுத்துகின்றன. இதன் காரணம் வருமாறு : இவ்வயனிகளின் மின்செறிவு அடர்த்தி இவற்றின் உருவளவுக்கு எதிர்விகிதத்தில் உள்ளது. இதன் விளைவாக உருவளவில் பெரிதாக உள்ள அயனிகளைவிட சிறியதாக உள்ள அயனிகள் நீர் இரு முனைகளை அதிகஅளவில் தம்மைச் சுற்றி ஈர்த்து, கூடுதலாக நீரேற்றம் அடைகின்றன. எனவே, அவற்றின் பயனுடை உருவளவு அதிகரிக்கிறது. நகர் வேகம் குறைகிறது. கடத்துதிறனும் குறைகிறது. இவ்வாறாக இவற்றின் சமான எடை கடத்துதிறன் பின்வரும் வரிசையில் உள்ளது $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$

மேற்கண்ட வாதங்களின் அடிப்படையில் H^+ அயனியின் நகர்வேகம் மற்றும் கடத்து திறனைக் கருதுவோம். H^+ அயனி உருவளவில் மிகவும் சிறியது. எனவே, மிக அதிகமாக நீரேற்றம் பெற்றிருக்க வேண்டும் என்றும், இதன் விளைவாக அதன் நகர்வேகம் மிகக் குறைவாக இருக்கவேண்டும் என்றும் எதிர்பார்ப்போம். ஆனால் H^+ அயனியின் கடத்துதிறன் நீர்க்கரைசலில் உச்சநிலையில் உள்ளது. இதன் காரணத்தை குரோட்டா வகை வழிமுறையால் பின்வருமாறு விளக்கலாம்.



H^+ அயனியைப் பொறுத்தவரை உண்மையில் அயனி நகர்வதற்குப் பதிலாக புரோட்டான் மாற்றம் நிகழ்கிறது. எனவே, நீர்க்கரைசலில் H^+ அயனியின் நகர்வேகம் மிக அதிகம்.

அயனிகளின் வேகமும், மின்முனைகளில் அவை விடுவிக்கப்படும் அளவுகளும் - ஹிட்டார்ஃப் விதி (Hittorf's Rule)

மின்பகுப்பின்போது அயனிகளின் இடப்பெயர்ச்சியாலும் மின்முனைகளில் நடக்கும் வேதிவினையாலும், மின்முனைகளைச்

சுற்றியுள்ள கரைசலின் செறிவு மாறுகிறது. இச்செறிவு மாற்றங்கள் அயனிகளின் திசைவேகங்களுக்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும். இதுவே, ஹிட்டார்ஃப் விதி. இதனை ஹிட்டார்ஃப் பின்வருமாறு விளக்கினார்.

	எதிர்மின்முனை அறை	நடு அறை	நேர்மின் முனை அறை
அ	+ + + +	+ + + + +	+ + + +
ஆ	< (+) + + + +	+ + + + +	+ +
இ	< + + + + +	+ + + + +	+ +
ஈ	< + + + + +	+ + + + +	+ +

ஹிட்டார்ஃப் கற்பனைக் கலன்

படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளவாறு ஒரு மின்பகுப்புக் கலன் மூன்று பகுதிகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளதாகக் கற்பனை செய்து கொள்வோம். இதில் உள்ள மின்பகுளியின் வழியாக மின்னோட்டம் செலுத்தப்படும்பொழுது நேர்மின் அயனிகள் எதிர்மின்முனை நோக்கியும், எதிர் மின் அயனிகள் நேர்மின்முனை நோக்கியும் நகர்ந்து, மின்முனைகளில் மின்னிறக்கம் அடைவதால், எதிர்மின்முனை அறை மற்றும் நேர்மின்முனை அறையில் செறிவு மாற்றங்கள் தோன்றுகின்றன. மின்னாற்பகுப்பு நீண்டநேரம் நிகழ்த்தப்படவில்லையானால் நடு அறையில் எவ்வித மாறுபாடும் தோன்றுவதில்லை.

அ) கரைசல் எப்பொழுதும் மின்நடுநிலையிலிருப்பதால் இருவகை அயனிகளும் சம எண்ணிக்கையில் தான் இருக்கவேண்டும். படத்தில் (அ) மின்பகுப்புத் தொடங்கும் முன் அயனிகளின் நிலையைக் குறைக்கிறது.

ஆ) மின்னழுத்தம் செலுத்தப்படும் பொழுது இரு நேர்மின் அயனிகள் மட்டும் எதிர்மின் முனையை நோக்கி நகர்வதால்

ஏற்படும் நிலையைக் காட்டுகிறது. ஒவ்வொரு மின்முனையிலும் இரண்டு ஜோடியற்ற தனித்த அயனிகள் மின்னிறக்கம் செய்யப்படுகின்றன. அதாவது, நேர்மின்முனையில் இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் இழக்கப்படுகின்றன. எதிர்மின் முனையில் இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் ஏற்கப்படுகின்றன. நேர்மின்முனை அறையில் இரு அயனிகளுக்குச் சமானமான அளவு மின்பகுளியில் செறிவுக் குறைவு ஏற்படுகிறது.

இ) இருவகை அயனிகளும் சமவேகத்தில் நகர்கின்றன. இரு நேர்மின் அயனிகளும், இரு எதிர்மின் அயனிகளும் உரிய மின்முனைகளை நோக்கி நகர்வதால் ஒவ்வொரு மின்முனையிலும் நான்கு தனித்த அயனிகள் மின்னிறக்கம் செய்யப்படுகின்றன.

ஈ) எதிர்மின் அயனியைவிட இருமடங்கு வேகத்துடன் நேர்மின் அயனி நகர்கிறது. அதாவது, இரண்டு நேர்மின் அயனிகள், எதிர்மின் முனை நோக்கியும், ஒரு எதிர்மின் அயனி நேர்மின்முனை நோக்கியும் நகர்கின்றன. ஒவ்வொரு மின்முனையிலும் மூன்று தனித்த அயனிகள் மின்னிறக்கம் அடைகின்றன.

மேற்கண்ட விளக்கத்திலிருந்து பெறப்படும் முடிவுகள்

1. அயனிகளின் வேகங்கள் மாறுபட்டாலும் மின்பகுப்பின்பேர்து, மின்முனைகளில் ஒத்த எண்ணிக்கையில் அயனிகள் மின்னிறக்கம் அடைகின்றன.

2. ஒவ்வொரு மின்முனையிலும் மின்னிறக்கம் அடையும் அயனிகளின் எண்ணிக்கை, இருவகை அயனிகளின் வேகங்களின் கூட்டுத் தொகையுடன் நேர்விகிதத் தொடர்புள்ளது.

3. ஒரு மின்முனையைச் சூழ்ந்துள்ள மின்பகுளிக் கரைசலில் ஏற்படும். செறிவுக் குறைவு அந்த மின்முனையை விட்டகலும் அயனியின் வேகத்துடன் நேர்விகிதத் தொடர்புள்ளது.

நேர்மின் அயனியின் வேகம்	=	நேர்மின்முனையைச் சுற்றியுள்ள கரைசலில் ஏற்படும் செறிவுக் குறைவு
எதிர்மின் அயனியின் வேகம்	=	எதிர்மின்முனையைச் சுற்றியுள்ள கரைசலில் ஏற்படும் செறிவுக் குறைவு

மின்பெயர்ச்சி எண்

மின்பகுளியின், வெவ்வேறு அயனிகள் வெவ்வேறு வேகங்களுடன் நகர்கின்றன. எனவே, அவை வெவ்வேறு அளவில் மின்கடத்தலைச் செய்கின்றன என்பது தெளிவு. மொத்த மின்னோட்டத்தில் ஒவ்வொரு அயனியும் கடத்தும் மின்னோட்டத்தின் பின்னம் மின்பெயர்ச்சி எண் எனப்படும்.

ஒவ்வொரு அயனியும் கடத்தும் மின்னோட்டம் அந்த அயனியின் வேகத்துடன் நேர்விகிதத் தொடர்புள்ளது.

நேர்மின் அயனிகடத்தும் மின்னோட்டம் αu_+ (நேர்மின் அயனியின் வேகம்)

எதிர்மின் அயனிகடத்தும் மின்னோட்டம் αu_- (எதிர்மின் அயனியின் வேகம்)

மொத்த மின்னோட்டம் $\alpha (u_+ + u_-)$

$$\left. \begin{array}{l} \text{நேர்மின் அயனியின்} \\ \text{மின்பெயர்ச்சிஎண் } t_+ \end{array} \right\} = \frac{\text{நேர்மின் அயனி கடத்தும் மின்னோட்டம்}}{\text{மொத்த மின்னோட்டம்}}$$

$$\therefore t_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{எதிர்மின் அயனியின்} \\ \text{மின்பெயர்ச்சிஎண் } t_- \end{array} \right\} = \frac{\text{எதிர்மின் அயனி கடத்தும் மின்னோட்டம்}}{\text{மொத்த மின்னோட்டம்}}$$

$$\therefore t_- = \frac{\mu_-}{\mu_+ + \mu_-}$$

மொத்த மின்னோட்டம் = நேர்மின் அயனிகள் கடத்தும் மின்னோட்டம்
+ எதிர்மின் அயனிகள் கடத்தும் மின்னோட்டம்

$$= t_+ + t_- = 1$$

t_+ மற்றும் t_- ஆகியவற்றை வேறுவகையிலும் குறிப்பிடலாம்

$$\therefore t_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-}$$

$$t_+ = \frac{\text{நேர்மின்முனையைச் சுற்றி ஏற்படும் செறிவுக்குறைவு}}{\text{இருமின்முனைகளையும் சுற்றி ஏற்படும் மொத்த செறிவுக்குறைவு}}$$

கரைசலின்செறிவு கிராம் சமானங்களில் குறிப்பிடப்படும் பொழுது

$$t_+ = \frac{\text{நேர்மின்முனை அறையில் இழக்கப்பட்ட கிராம் சமானங்களின் எண்ணிக்கை}}{\text{இரு அறைகளிலும் இழக்கப்பட்ட மொத்த கிராம் சமானங்களின் எண்ணிக்கை}}$$

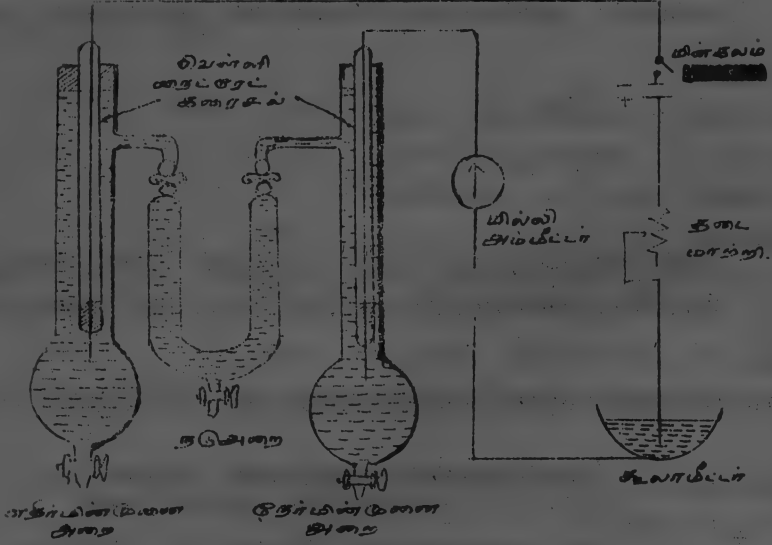
இவ்வாறே,

$$t_- = \frac{\text{எதிர்மின்முனை அறையில் இழக்கப்பட்ட கிராம் சமானங்களின் எண்ணிக்கை}}{\text{இரு அறைகளிலும் இழக்கப்பட்ட மொத்த கிராம் சமானங்களின் எண்ணிக்கை}}$$

மின்பெயர்ச்சி எண்ணை நிர்ணயிப்பதற்கான முறைகள்

1. ஹிட்லார்ஃப் முறை

படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ள ஹிட்லார்ஃப் உபகரணம் இரு செங்குத்தான கண்ணாடிக் குழாய்களைக் கொண்டது. இவை ஒரு U வடிவக்குழாய் மூலம் நடுவில் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. செங்குத்தான குழாய்களில் நேர்மின்முனையும் எதிர்மின் முனையும் செருகப்பட்டுள்ளன. எனவே அவை முற்றே நேர்மின்முனை அறை, எதிர்மின்முனை அறை என அழைக்கப்படுகின்றன. U வடிவக் குழாய் நடு அறை ஆகும்.



AgNO_3 கரைசலில் உள்ள Ag^+ அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணைத் தீர்மானிக்க வேண்டுமானால் $\text{N}/20 \text{ AgNO}_3$ கரைசல் கலனில் நிரப்பப் படுகிறது. பிளாட்டின மின்முனைகள் பயன்படுத்தப் படுகின்றன. மின்சுற்றில் தடைமாற்றி, வெள்ளி கூலாமிட்டர், மில்லி அம்மீட்டர், மின்கலம் ஆகியவை பேட்டரியுடன் இணைக்கப்படுகின்றன. கணிசமான அளவு செறிவு மாற்றம் ஏற்படும் வரை சுமார் இரண்டு மணி நேரம், பத்திலிருந்து இருபது மில்லி ஆம்பியர் வரையான மின்னோட்டம் செலுத்தப்படுகிறது.

நேர்மின்முனை அறையிலிருந்து கரைசலை எடுத்து, எடையறிந்தபின் தரம்பார்த்தல் முறைமூலம் செறிவும் கண்டறியப்படுகிறது. நடு அறையில் உள்ள கரைசலின் செறிவு மாறாமலிருக்கவேண்டும். செறிவு மாறும் பொழுது, கரைசலின் அடர்த்தியும் கனஅளவும் கூட மாறுவதால் மின்னோட்டம் செலுத்தியபின் குறிப்பிட்ட எடையுள்ள கரைப்பானில் கரைந்துள்ள பொருளின் இழப்பினையே கணக்கிடல் வேண்டும்.

சுணக்கிடு

கூலாமிட்டரிலிருந்து திரைமின்முனை அறையிலிருந்து எடுக்கப்பட்ட கரைசலின் எண் } = 0 கிராம்

a கிராம் கரைசலிலுள்ள AgNO_3 ன் எடை = b கிராம்

கரைப்பானின் எடை . . . (a - b) கிராம்

(a - b) கிராம் கரைப்பானில் கரைந்துள்ள AgNO_3 ன் எடை = b கிராம்

$$= \frac{b}{170} \text{ கிராம் சமானம்}$$

$$= Y \text{ கிராம் சமானம்}$$

மின்பகுப்பிற்கு முன் நேர்மின்முனை அறையில் (a - b) கிராம் கரைப்பானில் கரைந்துள்ள AgNO_3 ன் எடை } = X \text{ கிராம் சமானம்}

அயனிகளால் பாதிக்கப்படாத பிளாட்டினம் மின்முனைகளைப் பயன்படுத்தி மின்பகுப்பு செய்யும் போது } = Y < X

எனவே நேர்மின்முனை அறையில் ஏற்படும் செறிவுக் குறைவு } = X - Y

மின்குற்றில் வரிசையில் இணைக்கப்பட்டுள்ள கூலா மீட்டரில் படிந்துள்ள Ag ன் எடை } = W \text{ கிராம்}

$$= \frac{W}{108} \text{ கிராம் சமானம்}$$

$$= Z \text{ கிராம் சமானம்}$$

Ag^+ ன் மின்பெயர்ச்சி எண் t_+

= $\frac{\text{நேர்மின்முனை அறையில் இழக்கப்பட்ட கிராம் சமானங்கள்}}{\text{இரு அறைகளிலும் இழக்கப்பட்ட மொத்த கிராம் சமானங்கள்}}$

இரு அறைகளிலும் இழக்கப்பட்ட மொத்த கிராம் சமமானங்களின் எண்ணிக்கை, சுற்றில் வரிசையாக இணைக்கப்பட்டுள்ள Ag கூலா மீட்டரில் படிந்த Ag - -ன் கிராம் சமமானங்களுக்குச் சமம். எனவே, Ag^+ ன் மின்பெயர்ச்சி எண்ணான

$$t_+ = \frac{X - Y}{Z}$$

$t_+ + t_- = 1$ என்பதால் Ag^+ அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணைக் கணக்கிட்டபின் NO_3^- அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் $t_- = 1 - t_+$.

மேற்கண்ட சோதனையில் பிளாட்டின மின்முனைகள் பயன்படுத்தப்படுவதால் அவை Ag^+ மற்றும் NO_3^- அயனிகளால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. ஆனால் Ag மின்முனைகள் பயன்படுத்தப்பட்டால் $AgNO_3$ கரைசலின் மின்பகுப்பின்போது NO_3^- அயனிகள் Ag நேர்மின்முனையில் படிந்து அதனைக் கரைக்கிறது. எனவே $AgNO_3$ ன் செறிவு கூடுகிறது. இதன் விளைவாக நேர்மின்முனை அறையில் செறிவுக் குறைவு ஏற்படுவதற்குப் பதிலாக, செறிவு அதிகரிக்கிறது. எனவே, Y ன் மதிப்பு X ஐவிட அதிகம். நேர்மின்முனையில் காணப்படும் செறிவு அதிகரிப்பு $(Y - X)$ கிராம் சமானம். ஆனால் உண்மையில் நேர்மின்முனை அறையில் மின்முனை கரைவதால் Z கிராம் சமானம் என்ற அளவில் செறிவு அதிகரித்திருக்க வேண்டும். இவ்வறையிலிருந்து Ag^+ அயனிகள் இடம்பெயர்ந்து செல்வதாலேயே சோதனையில் செறிவு அதிகரிப்பு $(Y - X)$ கிராம் சமானம் என அறியப்படுகிறது. எனவே, Ag^+ அயனிகள் இடம்பெயர்ந்து செல்வதால் நேர்மின்முனை அறையில் ஏற்படும் செறிவுக் குறைவு $Z - (Y - X)$ என்பது தெளிவு.

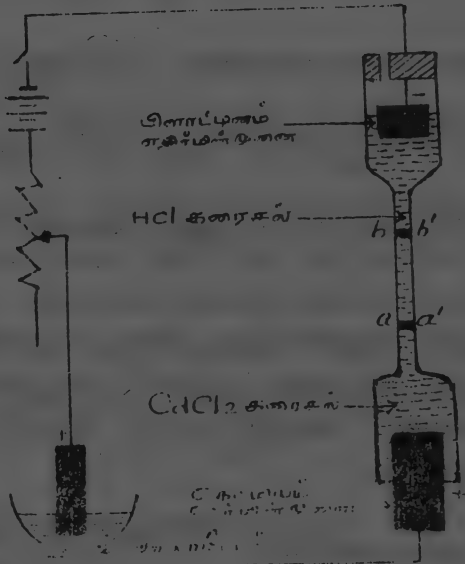
எனவே Ag^+ அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்

$$t_+ = \frac{Z - (Y - X)}{Z}$$

2) நகரும் வரம்பு முறை

மின்புலத்தில் அயனிகளின் இயக்கத்தை நேரடியாகக் கண்காணித்து அவற்றின் தனித்திசை வேகத்தை அளந்தறிந்து, மின்பெயர்ச்சி எண் துல்லியமாக நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. HCl கரைசலில் உள்ள H^+ , Cl^- அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களைக் கீழ்க்கண்டவாறு தீர்மானிக்கலாம்.

படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ள கருவியில் உள்ள நீண்ட செங்குத்தான குழாய் மின்கலம் ஆகும். முதன்மை மின்பகுளியான HCl - ம் காட்டி மின்பகுளியான காட்மியம் குளோரைடு கரைசலும் கொண்டு மின்கலம் நிரப்பப்படுகிறது. காட்டிமின்பகுளியைத் தெரிவு செய்யும்பொழுது கீழ்க்கண்ட கருத்துக்களை நினைவில் கொள்ளவேண்டும். 1) இரு மின்பகுளிகளுக்கும் பொதுவான எதிர்மின் அயனி இருக்கவேண்டும் 2) காட்டிமின் பகுளியில் உள்ள நேர்மின் அயனி முதன்மை மின்பகுளியிலுள்ள நேர்மின் அயனியை விட மெதுவாக நகரவேண்டும்.



(நகரும் வரம்பு முறை)

HCl ன் அடர்வு CdCl_2 கரைசலின் அடர்வை விடக் குறைவாக இருப்பதால் முன்னது பின்னதன் மேல் மிதக்கிறது. இரு கரைசல்களும் சந்திக்கக் கூடிய aa' என்ற வரம்பு தெளிவாகத் தெரிகிறது. மேற்புறத்தில் செருகப்பட்ட பிளாட்டினம் சுருள் எதிர்மின்முனையாகவும், அடிப்புறத்தில் செருகப்பட்ட கேட்மியம் தண்டு நேர்மின்முனையாகவும் செயல்படுகின்றன.

மின்னோட்டம் செலுத்தப்படும்பொழுது Cd^{+2} அயனிகள் தொடர H^+ அயனிகள் எதிர்மின்முனையை நோக்கி மேற்புறமாகவும், Cl^- அயனிகள் நேர்மின்முனையை நோக்கிக் கீழ்ப்புறமாகவும் நகரும். எனவே, இரு கரைசல்களுக்கும் இடையே உள்ள வரம்பு bb' என்ற இடத்திற்கு மேல்நோக்கி நகர்கிறது.

aa' லிருந்து bb' க்கு வரம்பு நகரும் தூரம் 1 செ.மீ. குழாயின் குறுக்கு வெட்டுப்பரப்பு A செ.மீ² எனில், மேல்நோக்கி நகர்ந்த கரைசலின் கனஅளவு 1A செ.மீ³ ஆகும். HCl கரைசலின் செறிவு C கிராம் சமானம் / லிட்டர். எனவே, எதிர்மின்முனை

நோக்கிநகரும் H^+ அயனியின் கிராம் சமானம் $\frac{1AC}{1000}$ ஆகும்.

ஒரு கிராம் சமானமுள்ள பொருள் ஒரு ஃபாரடே மின்னோட்டத்தைக் கடத்துகிறது. எனவே $\frac{1AC}{1000}$ கிராம்

சமானமுள்ள H^+ அயனிகள் கடத்தும் மின்னோட்டம் $\frac{1AC}{1000}$ ஃபாரடே ஆகும்.

மின்சுற்றில் இணைக்கப்பட்டுள்ள கூலாமீட்டரில் படியும் பொருளின் எடையிலிருந்து, கலனில் செலுத்தப்படும் மொத்த மின்னோட்டத்தைக் கணக்கிடலாம். இதனை Q ஃபாரடே எனக்கொள்வோம்.

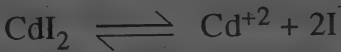
H^+ அயனியின் மின்னியை $I_+ = \frac{\text{H}^+ \text{ அயனிகள் கடத்தும் மின்னோட்டம்}}{\text{மொத்த மின்னோட்டம்}}$

$$I_+ = \frac{1AC}{1000 Q}$$

மின்பெயர்ச்சி எண் அளவீடுகளிலிருந்து பெறப்படும் முடிவுகள்

1. நேர்மின் மற்றும் எதிர்மின் அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்கள் ஒன்றையொன்று சார்ந்தவைத் தன்னிச்சையானவை அல்ல. எடுத்துக்காட்டாக, சோடியம் குளோரைடில், குளோரைடு அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் 0.604. HCl-ல் அதன் மின்பெயர்ச்சி எண் 0.166. ஏனெனில் Na^+ ன் மின்பெயர்ச்சி எண்ணைவிட, H^+ ன் மின்பெயர்ச்சி எண் மிக அதிகம் [$\text{Na}^+ = 0.396$, $\text{H}^+ = 0.834$].

2. அணைவு அயனிகள் ஏற்பட்டாலொழிய செறிவு மாற்றங்களால் மின்பெயர்ச்சி எண் மாறுவதில்லை. காப்டியம் அயொடைடில் Cd^{+2} அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் 0.01N செறிவில் 0.449. செறிவு அதிகமாக ஆக, அதன் மதிப்பு குறைந்து கொண்டே வந்து அதிகச் செறிவில் ஏறக்குறைய பூஜ்யமாகிறது. மேலும் செறிவு அதிகமாகும் பொழுது, மின்பெயர்ச்சி எண் எதிர்க்குறி கொண்டதாக (-ve) மாறுகிறது. இதற்கான காரணம் வருமாறு. செறிவு அதிகமாகும் பொழுது, அணைவு அயனி உண்டாகிறது.

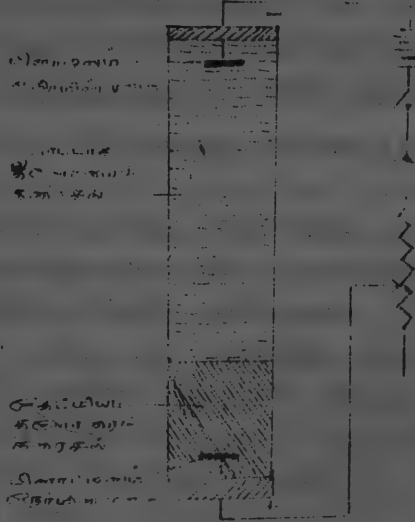


Cd^{+2} எதிர்மின் அயனியின் ஒரு பகுதியாக மாறி நேர்மின் முனைநோக்கி நகரும். எனவே, நேர்மின் முனையைச் சுற்றியுள்ள கரைசலில் செறிவுக் குறைவு எதிர்பாக்கப்படும் அளவு இல்லை. Cd^{+2} அயனியும் $[\text{CdI}_4]^{2-}$ அயனியும் எதிரெதிர் திசைகளில் நகரும். $[\text{CdI}_4]^{2-}$ அயனியின் செறிவு அதிகரித்தால், அது சுமந்து செல்லும் மின்னோட்டமும் அதிகரிக்கும். எனவே, Cd^{+2} அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் எதிர்க்குறி கொண்டதாக மாறும்.

அயனி நகர்வேகத்தை நிர்ணயித்தல்

நகரும் வரம்புமுறை மூலம் அயனி நகர்வை நேரடியாக

நிர்ணயிக்கலாம். K^+ அயனி நகர்வை நிர்ணயிக்க வேண்டுமெனில் KCl முதன்மை மின்பகுளியாகவும், காட்மியம் குளோரைடு காட்டி மின்பகுளியாகவும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.



படத்தில் காட்டியபடி சீரான துணையுடைய ஒரு குழாயில் $N/10$ பொட்டாசியம் குளோரைடுக் கரைசல் $N/10$ காட்மியம் குளோரைடு கரைசலின் மேல் இருக்குமாறு எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. குழாயின் அடிப்புறத்தில் பிளாட்டினம் நேர்மின்முனையும், மேற்புறத்தில் பிளாட்டினம் எதிர்மின்முனையும் செருகப்பட்டுள்ளன. சிறிதளவு மின்னோட்டம் செலுத்தப்படுகிறது. Cd^{+2} அயனிகள் பின்தொடர, K^+ அயனிகள் மேல்நோக்கி நகர்கின்றன. இரு கரைசல்களுக்கிடையே உள்ள வரம்பும் மேல்நோக்கி நகர்கிறது. K^+ அயனிகளின் வேகத்தைப் பொறுத்து இந்நகர்வு அமைகிறது.

1 வினாடியில் வரம்பு நகர்ந்த தூரம் x செ.மீ.

செலுத்தப்பட்ட மின்னழுத்தம் V வோல்ட் / செ.மீ.

$$K^+ \text{ அயனி நகர்வு} = \frac{x}{tV} \quad \text{செ.மீ}^2 \text{ வினாடி}^{-1} \text{ வோல்ட்}^{-1}$$

கோல்ராஷ் விதி

பொதுவான ஓர் அயனியைக் கொண்டுள்ள இரு உப்புக் கரைசல்களின் சமான எடை கடத்துதிறன்கள் வரம்பற்ற நீர்த்தலில் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

மின்பகுளி	($\lambda^\circ\text{ஓம்}^{-1}\text{ செமீ}^2\text{ கி. சமானம்}^{-1}$)	வேறுபாடு
KCl	130.0	21.1
NaCl	108.9	
KF	111.2	21.1
NaF	90.1	
NaCl	108.9	18.8
NaF	90.1	
KCl	130.0	18.8
KF	111.2	

நேர் அயனிகள் ஒத்தவையாகவோ, எதிர் அயனிகள் ஒத்தவையாகவோ உள்ள இரு உப்புக் கரைசல்களின் λ° மதிப்புகளின் வேறுபாடு மாறிலியாக இருப்பதை மேற்கண்ட அட்டவணையிலிருந்து அறியலாம். ஒரு மின்பகுளியின் λ° மதிப்பு அதிலுள்ள நேர்மின் அயனிக்கு ஒரு அளவும், எதிர்மின் அயனிக்கு ஒரு அளவும் ஆகிய இரு அளவுகளையும் கூட்டிவரும் தொகை என்று கொண்டால் தான் மேற்கொண்ட முடிவுகளை விளக்க இயலும். இவ்விரு அளவுகளையும் வரம்பற்ற நீர்த்தலில் அயனிகளின் கடத்துதிறன்கள் எனக் குறிப்பிடலாம். இது கோல்ராஷ் என்பவரால் கண்டறியப்பட்டு ஒரு விதியாகத் தரப்பட்டது.

கோல்ராஷ் விதி

வரம்பற்ற நீர்த்தலில் மின்பகுளியின் சமான எடை

கடத்துதிறனுக்கு, ஒவ்வொரு அயனியும் ஒரு நிச்சயமான அளவு கடத்துதிறனைப் பங்களிக்கிறது. ஒரு அயனியின் கடத்துதிறன் மற்ற அயனியின் தன்மையைப் பொறுத்ததல்ல. எனவே, வரம்பற்ற நீர்த்தலில் மின்பகுளியின் சமான எடை கடத்துதிறன். அந்நீர்த்தலில் அதன் அயனிகளின் அயனி கடத்துதிறன்களின் கூட்டுத் தொகையாகும். $\lambda^{\circ} = \lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-}$

அயனி நகர் வேகத்துக்கும், அயனிக் கடத்து திறனுக்கும் உள்ள தொடர்பு

இவ்விரண்டும் நேர்விகிதத் தொடர்புடையவை.

$$\lambda^{\circ}_{+} = k\mu^{\circ}_{+}$$

$$\lambda^{\circ}_{-} = k\mu^{\circ}_{-}$$

λ°_{+} , λ°_{-} முறையே நேர்மின் அயனி மற்றும் எதிர்மின் அயனியின் அயனி கடத்து திறன்கள் (வரம்பில்லா நீர்த்தலில்)

μ°_{+} , μ°_{-} முறையே நேர்மின் அயனி மற்றும் எதிர்மின் அயனியின் நகர்வேகங்கள் (வரம்பில்லா நீர்த்தலில்)

மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் K ன் மதிப்பு 96,500 அதாவது ஒரு ஃபாரடே.

கோல்ராஷ் விதியின் பயன்கள்

1. வரம்பற்ற நீர்த்தலில் மென்பகுளிகளின் சமான எடை கடத்து திறனைக் கணக்கிடல்

வரம்பற்ற நீர்த்தலில், வன்பகுளிகளின் சமான எடை கடத்துதிறனை வரைபடம் மூலம் நிர்ணயிக்கலாம். ஆனால் மென்பகுளிகளுக்கு இது சாத்தியமில்லை. மென்பகுளியின்

நேர்மின் அயனியும், எதிர்மின் அயனியும் வெவ்வேறு வன்பகுளிகளின் பகுதிகளாக இருந்தால வரைபடம் மூலம் நிர்ணயிக்கக்கூடிய வன்பகுளிகளின் λ° மதிப்புகளிலிருந்து, மென்பகுளிகளின் λ° மதிப்பினைத் தீர்மானிக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக அசிட்டிக் அமிலத்தின் சமான எடை கடத்துதிறனை வரம்பற்ற நீர்த்தலில் கணக்கிடுவதற்கு $\lambda^\circ \text{HCl}$, $\lambda^\circ \text{CH}_3\text{COONa}$ மற்றும் $\lambda^\circ \text{NaCl}$ மதிப்புகள் பயன்படுத்தப் படுகின்றன.

$$[\lambda^\circ \text{H}^+ + \lambda^\circ \text{Cl}^-] + [\lambda^\circ \text{Na}^+ + \lambda^\circ \text{CH}_3\text{COO}^-] - [\lambda^\circ \text{Na}^+ + \lambda^\circ \text{Cl}^-] = [\lambda^\circ \text{CH}_3\text{COO}^- + \lambda^\circ \text{H}]$$

$$\text{அதாவது, } \lambda^\circ \text{CH}_3\text{COOH} = [\lambda^\circ \text{HCl} + \lambda^\circ \text{CH}_3\text{COONa}] - \lambda^\circ \text{NaCl}$$

இதே போன்று,

$$\lambda^\circ \text{NH}_4\text{OH} = \lambda^\circ \text{NH}_4\text{Cl} + \lambda^\circ \text{NaOH} - \lambda^\circ \text{NaCl}$$

AgCl போன்ற குறையளவு கரையும் உப்புக் கரைசல்களின் λ° மதிப்பினையும், இம்முறையில் நிர்ணயிக்கலாம்.

$$\lambda^\circ \text{AgCl} = \lambda^\circ \text{NH}_4\text{Cl} + \lambda^\circ \text{AgNO}_3 - \lambda^\circ \text{NH}_4\text{NO}_3$$

2. அயனி கடத்துதிறன்களைக் கணக்கிடல்

கோல்ராஷ் விதியையும், அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண் மதிப்புகளையும் பயன்படுத்தி, அயனி கடத்து திறன்கள் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.

$$\therefore t^{\circ}_{+} = \frac{\mu^{\circ}_{+}}{\mu^{\circ}_{+} + \mu^{\circ}_{-}}$$

t°_{+} - வரம்பற்ற நீர்த்தலில் நேர்மின் அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் μ°_{+} , μ°_{-} முறையே நேர்மின் அயனி மற்றும் எதிர்மின் அயனியின் நகர்வேகங்கள் (வரம்பற்ற நீர்த்தலில்)

$$\text{ஆனால் } \lambda^{\circ}_+ \alpha \mu^{\circ}_+$$

$$\lambda^{\circ}_- \alpha \mu^{\circ}_-$$

$$\text{எனவே } t^{\circ}_+ = \frac{\lambda^{\circ}_+}{\lambda^{\circ}_+ + \lambda^{\circ}_-}$$

$$\text{ஆனால், கோல்ராஷ் விதிப்படி } \lambda^{\circ}_+ + \lambda^{\circ}_- = \lambda^{\circ}$$

$$\text{ஆகவே } t^{\circ}_+ = \frac{\lambda^{\circ}_+}{\lambda^{\circ}}$$

$$\lambda^{\circ}_+ = \lambda^{\circ} \times t^{\circ}_+$$

$$\lambda^{\circ}_- = \lambda^{\circ} \times t^{\circ}_-$$

அயனி கடத்துதிறன் அளவீடுகளின் பயன்கள்

1) மென்பகுளிகளின் பிரிகை வீதத்தை நிர்ணயித்தல்

$$\text{அயனியாதல் வீதம் } \alpha = \lambda_c / \lambda^{\circ}$$

λ_c என்பது C என்ற குறிப்பிட்ட செறிவில் மென்பகுளியின் சமான எடை கடத்துதிறன் (வீட்ஸ்டன் சமனச் சுற்று முறையில் அளக்கப்படுவது).

λ° என்பது வரம்பற்ற நீர்த்தலில் சமான எடை கடத்துதிறன் (கோல்ராஷ் விதிப்படி தீர்மானிக்கப்பட்டது. அதாவது $\lambda^{\circ} = \lambda^{\circ}_+ + \lambda^{\circ}_-$)

2) குறையளவு கரையும் உப்புக்களின் கரைதிறனும் கரைதிறன் பெருக்கமும்.

$\text{AgCl, BaSO}_4, \text{CaCO}_3, \text{PbSO}_4$ போன்ற உப்புக்கள் மிகக்

குறைவான கரைதிறன் உடையவை. ஆகவே, இவற்றின் பூரிதக் கரைசல்கள் வரம்பற்ற நீர்த்த நிலையில் உள்ள கரைசல்களாகக் கருதப்படலாம். இக்கரைசலுக்கு அளவிடப்படும் சமான எடை கடத்துதிறன், வரம்பற்ற நீர்த்தலில் அதன் சமான எடை கடத்து திறனாகக் கொள்ளப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக AgCl ன் கரைதிறனைத் தீர்மானிப்பதற்கு, மற்ற மின்பகுபொருள்கள், கொஞ்சமும் கலப்பில்லாமல், உப்பைத் தூயதாக்கி கடத்துதிறன் நீரில் பூரிதக் கரைசல் தயாரிக்கப்படுகிறது. சோதனை மூலம் கரைசலின் நியம கடத்துதிறன் அளவிடப்படுகிறது (κ).

உப்பின் கரைதிறன் ஒரு லிட்டரில் S கிராம் சமானம் என்று கொண்டால், அதன் ஒரு கிராம் சமானம் கரைந்துள்ள

கரைசலின் கனஅளவு $\frac{1000}{S}$ மி.லி. எனவே, கரைசலின் சமான

எடை கடத்துதிறன் $\frac{1000\kappa}{S}$ ஒம்⁻¹ செ.மீ² கிராம் சமானம்⁻¹.

இதனை வரம்பற்ற நீர்த்தலில் AgCl -ன் சமான எடை கடத்துதிறனாகக் கொள்ளலாம்.

$$\text{எனவே } \frac{1000\kappa}{S} = \lambda_{\text{AgCl}}^{\circ} = \lambda_{\text{Ag}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ}$$

$$S = \frac{1000\kappa}{\lambda_{\text{AgCl}}^{\circ}} \quad \text{கி.சமானம் / லிட்டர்}$$

$$\text{அல்லது } S = \frac{1000\kappa}{\lambda_{\text{AgCl}}^{\circ}} \times E \quad \text{கிராம் / லிட்டர்}$$

($E = \text{AgCl}$ ன் சமான எடை)

$$\text{AgCl ன் கரைதிறன் பெருக்கம் } K_{\text{SP}} = S^2$$

3) நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தை நிர்ணயித்தல்

நீர் பின்வருமாறு அயனியாகிறது.



$$\text{இதன் சமநிலை மாறிலி } K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

நீர் மிகக் குறைந்த அளவே பிரிகையடைவதால் $[\text{H}_2\text{O}]$ மதிப்பு ஒரு மாறிலியாகவே இருக்கும்.

$$\therefore K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \text{மாறிலி}$$

எனவே நீர் பிரிகையடைவதால் உண்டாகும் H^+ அயனிச் செறிவு, Cl^- அயனிச் செறிவு ஆகியவற்றின் பெருக்குத் தொகை ஒரு மாறிலி. இதுவே நீரின் அயனிப் பெருக்கம் ஆகும். $K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ இதன் மதிப்பினைக் கடத்துதிறன் அளவீடுகளில் இருந்து பெறலாம். நீரின் $\lambda^\circ = \lambda^\circ_{\text{H}^+} + \lambda^\circ_{\text{OH}^-}$

$$= 349.8 + 198.5$$

$$\lambda^\circ = 548.3 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ}^2 \text{ கி. சமானம்}^{-1}$$

$$\text{ஆனால் } \lambda^\circ = \frac{1000\kappa}{C}$$

$$\text{நீரின் நியம கடத்துதிறன்} = 5.54 \times 10^{-8} \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ}^{-1}$$

$$C = \frac{1000\kappa}{\lambda^\circ} = \frac{1000 \times 5.54 \times 10^{-8}}{548.3} = 1.0111 \times 10^{-1}$$

எனவே ஒரு லிட்டரில் உள்ள ஹைடிரஜன் அயனிச் செறிவு $[H^+] = 1.0111 \times 10^{-7}$ கி.சமானம் நீரில் ஹைடிரஜன் அயனிச் செறிவும், ஹைடிராக்ஸைடு அயனிச் செறிவும் சமம்.

$$\text{எனவே, } K_W = [H^+] [OH^-]$$

$$= 1.0111 \times 10^{-7} \times 1.0111 \times 10^{-7}$$

$$= 1.02 \times 10^{-14}$$

$$K_W \approx 10^{-14} \text{ (25}^\circ\text{C ல்)}$$

4) மின்கடத்தித் தரம் பார்த்தல்

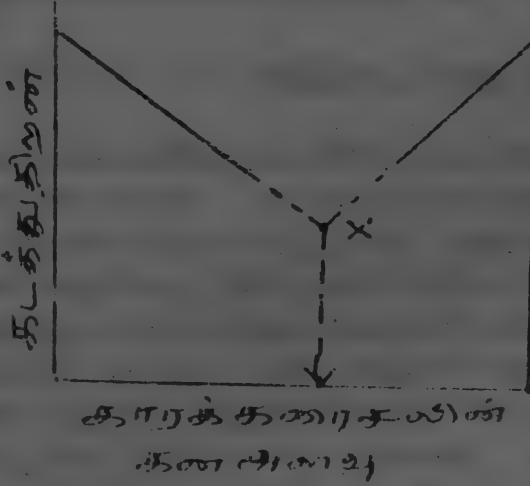
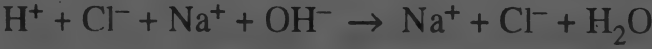
ஒரு மின்பகுளிக்கரைசலின் கடத்துதிறன் கரைசலில் உள்ள அயனிகளின் எண்ணிக்கையையும், அவ்வயனிகளின் நகர் வேகத்தையும் சார்ந்தது. இக்கருத்தின் அடிப்படையில் அமைந்த மின்கடத்தித் தரம் பார்த்தலில் ஒரு சிறிய முகவையில் மின்பகுளிக் கரைசல் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டு அதில் மின் கடத்து திறனறிக்கலம் அமிழ்த்தப்படுகிறது. பியூரெட்டில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட முறிக்கும் கரைசல் முகவையினுள் சிறிது சிறிதாகச் சேர்க்கப்படுகிறது. இவ்வாறு தரம்பார்த்தல் நிகழும்பொழுது கரைசலின் மின் கடத்துதிறனில் ஏற்படும் மாறுபாடுகள் அளவிடப்படுகின்றன. சேர்க்கப்பட்ட முறிக்கும் கரைசலின் கன அளவுக்கும், கடத்துதிறன் மதிப்புகளுக்கும் எதிராக வரைபடம் வரையப்படுகிறது. வரைகோடுகள் வெட்டுமிடம் தரம் பார்த்தலின் முடிவுப்புள்ளியைக் கொடுக்கிறது.

தரம்பார்த்தலுக்குப் பயன்படுத்தப்படும் கரைசலின் செறிவைவிட முறிக்கும் கரைசலின் செறிவு பத்து மடங்கு அதிகமானதாக இருக்கவேண்டும். அப்பொழுதுதான் முறிக்கும் கரைசல் சேர்க்கப்படுவதால், கலனில் உள்ள கரைசலின் கன அளவில் குறிப்பிடத்தக்க மாறுபாடு ஏற்படுவது தவிர்க்கப்படும்.

அமில, கார தரம் பார்த்தல்

அ) வீரிய அமிலம், வீரிய காரம் தரம் பார்த்தல் (HCl , $\times \text{NaOH}$)

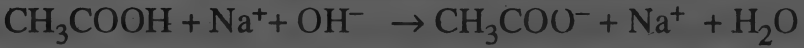
கடத்துதிறனறிகலனில் HCl , அமிலம் எடுத்துக் கொள்ளப் படுகிறது. இதில் அதிவேக அயனியான H^+ இருப்பதால் துவக்கக் கடத்துதிறன் உயர்மதிப்பு கொண்டிருக்கும். பியூரெட்டிலிருந்து NaOH கரைசல் சேர்க்கப்படும் பொழுது கீழ்க்கண்ட வினை நடைபெறுகிறது.



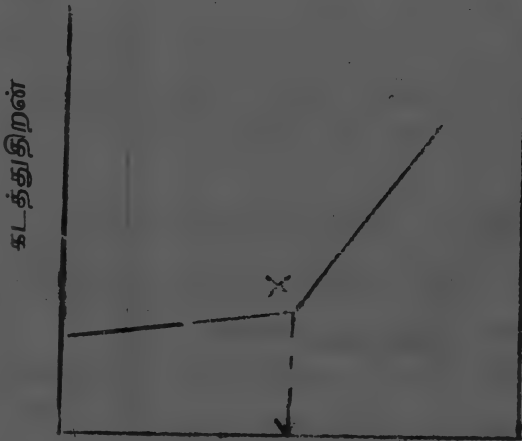
தரம் பார்த்தலின் போது H^+ அயனிகள் குறைந்த நகர் வேகம் கொண்ட Na^+ அயனிகளால் பதிலீடாகின்றன. எனவே, கடத்துதிறன் குறைந்து கொண்டே வருகிறது. H^+ அயனிகள் முழுவதும் Na^+ அயனிகளால் பதிலீடு செய்யப்படும்போது கடத்துதிறன் மிகக்குறைந்த மதிப்பை அடைகிறது. இதுவே, முடிவுப் புள்ளியாகும் (X). மேலும் NaOH கரைசலைச் சேர்த்தால் அதிலுள்ள வேக அயனிகளான OH^- ஆல் கடத்துதிறன் துரிதமாக உயர்கிறது. படத்தில் இரு வரைகோடுகளும் வெட்டுமிடமாவது என்ற முடிவுப் புள்ளியில் அமிலமும் காரமும் நடுநிலைப்படுபடுகின்றன.

ஆ) வீரியமற்ற அமிலம், வீரிய காரம் தரம் பார்த்தல்
($\text{CH}_3\text{COOH} \times \text{NaOH}$)

வீரியமற்ற அமிலம் கடத்து திறனறிகலனில் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. இது குறைந்த அளவே அயனியாவதால், துவக்கக் கடத்துதிறன் குறைந்த மதிப்பைக் கொண்டுள்ளது. NaOH^- கரைசலைச் சேர்க்கையில், மிகுமின்பகுளியான சோடியம் அசிட்டேட் உண்டாகிறது. இது முற்றிலும் அயனியாகி Na^+ மற்றும் CH_3COO^- அயனிகளைத் தருகிறது. எனவே, கடத்துதிறன் உயர்கிறது.



முடிவுப்புள்ளிக்குப் பின்னரும் NaOH சேர்க்கப்படும்போது அதிக நகர்வு வேகம் கொண்ட OH^- அயனிகள் கரைசலில் அதிக எண்ணிக்கையில் உண்டாவதால் கடத்துதிறன் மேலும் துரிதமாக அதிகரிக்கிறது.



காரக் கரைசலின் கனஅளவு

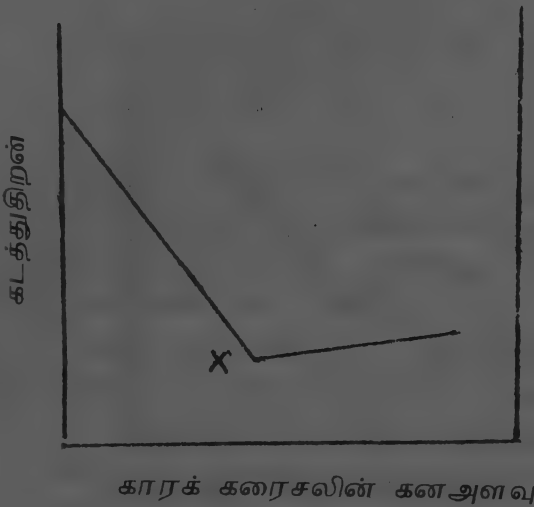
இருவரைகோடுகளும் வெட்டுமிடமான X முடிவுநிலையைக் காட்டுகிறது.

இ) வீரிய அமிலம், வீரியமற்ற காரம் தரம் பார்த்தல் ($\text{HCl} \times \text{NH}_4\text{OH}$)

வீரிய அமிலத்திலுள்ள அதிவேக H^+ அயனிகளால் துவக்கக் கடத்துதிறன் உயர்மதிப்பைக் கொண்டுள்ளது. தரம் பார்த்தலின் போது H^+ அயனிகள் NH_4^+ அயனிகளால் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன.



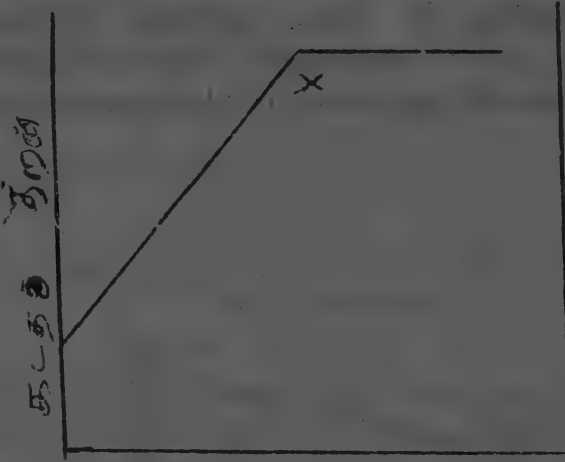
H^+ அயனிகளின் நகர்வேகத்தை விட NH_4^+ அயனிகளின் நகர்வேகம் குறைவானதால், கடத்துதிறன் குறைகிறது. முடிவுப்புள்ளியில் NH_4^+ மற்றும் Cl^- அயனிகள் மட்டுமே உள்ளன. கடத்துதிறன் மிகக் குறைந்த மதிப்பை அடைகிறது. இதன் பின்னரும் NH_4OH சேர்க்கப்படும் போது கடத்துதிறனில் குறிப்பிடத்தக்க மாற்றமில்லை. ஏனெனில், NH_4OH ஒரு வலிவு குறைந்த மின்பகுளி. அது குறையளவே அயனியாகிறது.



வரைகோட்டில் உள்ள முடிவுப்புள்ளி X முடிவு நிலையைக் காட்டுகிறது.

ஈ) வீரியமற்ற அமிலம், வீரியமற்ற காரம் தரம் பார்த்தல்
($\text{CH}_3\text{COOH} \times \text{NH}_4\text{OH}$)

வலிவு குறைந்த அமிலமான CH_3COOH கடத்து திறனறி கலத்தில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டுள்ளதால், துவக்கக் கடத்துதிறன் குறைவாகவே உள்ளது. NH_4OH கரைசல் சேர்க்கப்படும்பொழுது முற்றிலும் அயனியாகக் கூடிய அம்மோனியம் அசிட்டேட் உப்பு உண்டாகிறது.



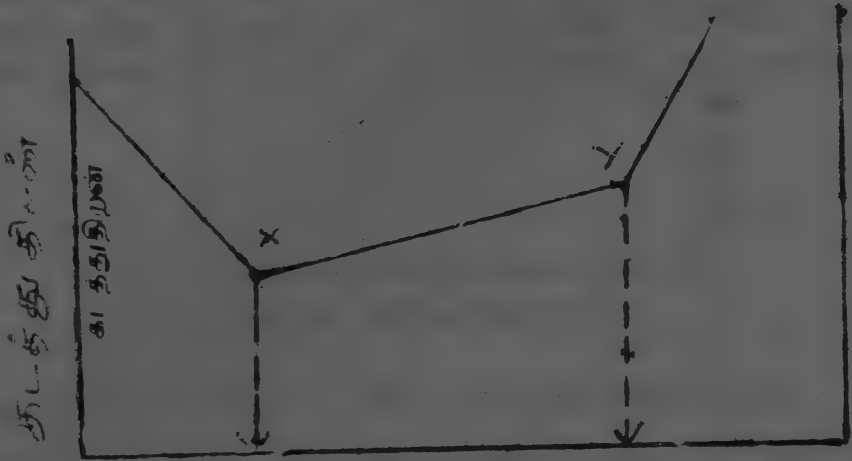
காரக் கரைசலின் கனஅளவு

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ தரம் பார்த்தலின்போது, மேலும் மேலும் NH_4^+ மற்றும் CH_3COO^- அயனிகள் உண்டாவதால் கடத்துதிறன் உயர்கிறது. முடிவுப்புள்ளியில் கடத்துதிறன் உச்ச மதிப்பில் இருக்கும். மேலும் NH_4OH சேர்க்கப்படும் போது கடத்துதிறனில் மாற்றமேதும் இல்லை. ஏனெனில் வலிவு குறைந்த மின்பகுளியான NH_4OH குறைந்த அளவே அயனியாகிறது. X முடிவு நிலையைக் குறிக்கிறது.

உ) வீரிய அமிலம், வீரியமற்ற அமிலம் ஆகியவற்றின் கலவையை வீரிய காரத்திற்கு எதிராகத் தரம் பார்த்தல்

எடுத்துக்காட்டாக HCl , CH_3COOH , கலவையை NaOH க்கு எதிராகத் தரம் பார்த்தல்.

கடத்து. திறனறிகலனில் அமிலக்கலவை எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. வீரிய அமிலமான HCl முற்றிலும் அயனியாவதால் கிடைக்கும் அதிவேக H^+ அயனிகளால் துவக்கக் கடத்துதிறன் அதிகமாக உள்ளது. NaOH சேர்க்கப்படும் பொழுது HCl முதலில் நடுநிலைப் படுத்தப்படுகிறது. H^+ அயனிகள் குறைந்த நகர்வேகம் கொண்ட Na^+ அயனிகளால் பதிலீடாகின்றன. எனவே தரம் பார்த்தலின்போது கடத்துதிறன் குறைகிறது. X என்ற புள்ளியில் HCl முழுவதும் வினைப்பட்டதால் Na^+ , Cl^- அயனிகளும் CH_3COOH மூலக்கூறும் மட்டுமே கலனில் உள்ளன. இப்புள்ளியே HCl இன் முடிவு நிலையாகும்.

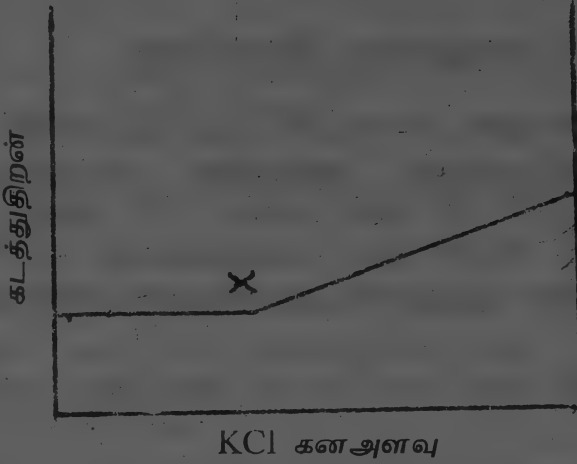
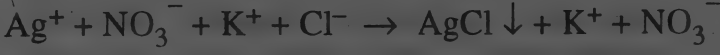


காரக் கரைசலின் கனஅளவு

மேலும் NaOH சேர்க்கப்படும் பொழுது அது CH_3COOH உடன் வினைப்பட்டு மிகுமின்பகுளியான சோடியம் அசிட்டேட்டைத் தருவதால், கடத்துதிறன் உயர்கிறது. Y என்ற புள்ளியில் CH_3COOH முழுவதும் நடுநிலைப்படுத்தப்படுகிறது. மேலும், NaOH சேர்க்கப்படும் பொழுது அதிலிருந்து கிடைக்கும் வேக அயனிகளால் OH^- ஆல் கடத்துதிறன் துரிதமாக உயர்கிறது.

ஊ) வீழ்படிவாதல் தரம் பார்த்தல் ($\text{AgNO}_3 \times \text{KCl}$)

கடத்து திறனறி கலனில் AgNO_3 கரைசல் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டு அத்துடன் KCl சேர்க்கப்படுகிறது.



AgCl வீழ்படிவாகிறது. Ag^+ அயனிகள் K^+ அயனிகளால் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன. Ag^+ , K^+ அயனிகளின் நகர்வேகங்கள் கிட்டத்தட்ட சமமானவை. எனவே, AgNO_3 கரைசலின் கடத்து திறனில், தரம் பார்த்தலின் போது அதிக மாற்றமில்லை. முடிவுப்புள்ளியான X ஐ அடைந்தபின், மேலும் KCl சேர்க்கும் போது K^+ மற்றும் Cl^- அயனிகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிப்பதால் கடத்துதிறன் அதிகரிக்கிறது.

மின்கடத்தித் தரம் பார்த்தலின் பயன்கள்

- i) துல்லியமான முடிவுப்புள்ளிகள் கிடைக்கும்
- ii) நிறங்காட்டிகளைப் பயன்படுத்த முடியாதவாறான நிறமுள்ள கரைசல்களை இம்முறையில் தரம் பார்க்கலாம்.

iii) மிக நீர்த்த கரைசல்களுக்கும் உகந்தது.

iv) வீரியமற்ற அமிலத்தையும், வீரியமற்ற காரத்தையும் தரம் பார்க்கலாம்.

v) சாதாரண முறையில் நிகழ்த்த முடியாத தரம் பார்த்தல்களை, மின்கடத்தித் தரம் பார்த்தல் மூலம் வெற்றிகரமாக நிகழ்த்தலாம்.

5) அமிலத்தின் காரத்துவத்தை நிர்ணயித்தல்

ஒரு அமிலத்தின் சோடியம் உப்புக் கரைசலின் சமான எடை கடத்துதிறனையும், அமிலத்தின் காரத்துவத்தையும் இணைத்து 1887 ல் ஆஸ்ட்வால்ட் ஓர் ஊக விதியை வெளியிட்டார். சமான எடை கடத்துதிறன்கள் $N/32^2$ மற்றும் $N/32$ என்ற இரு அடர்வுகளில் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.

$$\lambda N/1024 - \lambda N/32 = 10.8 b \quad (b \text{ அமிலத்தின் காரத்துவம்})$$

எடுத்துக்காட்டாக, $N/1024, N/32$ என்ற இரு அடர்வுகளில் தீர்மானிக்கப்பட்ட சோடியம் புளுரைடு கரைசல்களின் சமான எடை கடத்துதிறன்களின் இடையே உள்ள வேறுபாடு 20.8 (ஏறக்குறைய 10.8×2) எனவே, ஆஸ்ட்வால்ட் விதியின் படி HF அமிலத்தின் காரத்துவம் 2 என்பது பெறப்படுகிறது. அதாவது, நீர்த்த கரைசல்களிலும் இவ்வமிலம் H_2, F_2 என்ற இருமடியாகக் காணப்படுகிறது. ஹைடிரஜன் பிணைப்பின் காரணமாக இரு HF மூலக்கூறுகளினிடையே மூலக்கூறு இணைக்கம் ஏற்படுவதால் அது H_2, F_2 என்ற இருமடியாக நிலவவேண்டும் என்பதாக முன்பே அறியப்பட்ட உண்மை, கடத்துதிறன் அளவீடுகள் மூலம் நிறுவப்படுகிறது.

மாதிரிக் கணக்குகள் : 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10

வினாக்கள்

1. கீழ்வரும் பதங்களை எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்குக
மின்கடத்திகள்
மின்னாற்பகுப்பு
மின்பகுளிகள்
2. உலோக மின்கடத்துகைக்கும், மின்பகுளிக் கடத்துகைக்கும் உள்ள வேறுபாடுகள் யாவை?
3. ஒரு மின்பகுளியின் மின்கடத்துதலுக்கான வழிமுறையை விவரிக்க.
4. ஃபாரடேயின் மின்னாற்பகுப்பு விதிகளைக் கூறி விளக்குக. அவற்றின் முக்கியத்துவம் யாது?
5. வரையறுக்க
நியம கடத்துதிறன்
சமான் எடை கடத்துதிறன்
மூலக்கூறு கடத்துதிறன்
மேற்கண்டவற்றின் அலகுகளைக் குறிப்பிடுக.
6. நியம கடத்துதிறனும், சமான்எடை கடத்துதிறனும் நீர்த்தலால் எவ்வாறு வேறுபாடுகின்றன? ஏன்?
7. மின்பகுளிக் கரைசலின் மின்கடத்துதிறனைத் தீர்மானிப்பதற்கான ஆய்வினை விவரிக்க.
8. கலமாறிலி என்பது யாது? அது எவ்வாறு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

9. ஒரு மின்கடத்துகலனில் 0.01N KCl கரைசலை எடுத்துக் கொண்டு, அதன் மின்தடை 700 ஓம் எனத் தீர்மானிக்கப்பட்டது. 0.01N KCl கரைசலின் நியம கடத்துதிறன் 0.14087 ஓம்⁻¹ செ.மீ⁻¹. மின்கலனின் கலமாறிலியைக் கணக்கிடுக.

(விடை : 98.6 மீ⁻¹)

10. 25°C வெப்பநிலையில் 0.2 N நிக்கல் சல்பேட் கரைசலைக் கொண்ட மின்கடத்து கலனின் மின்தடை 104.3 ஓம். 0.02N KCl கரைசலை வைத்தபோது மின்கலனின் மின்தடை 550 ஓம் என அறியப்பட்டது. 0.02N KCl - ன் நியம மின் கடத்துதிறன் 25°C ல் 0.00277 ஓம்⁻¹ செ.மீ⁻¹ எனில் நிக்கல் சல்பேட் கரைசலின் சமான எடை கடத்துதிறனைக் காண்க.

(விடை : 73 ஓம்⁻¹ செ.மீ²)

11. மிகையளவு மின்பகுளி, குறையளவு மின்பகுளி ஆகியவை எவ்வாறு வேறுபாடுகின்றன. எடுத்துக்காட்டுகளுடன் விளக்குக.

12. ஓர் அயனியின் நகர்வேகத்தை வரையறுக்க அது எவ்வாறு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது?

13. அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் - வரையறுக்க Ag^+ அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணைத் தீர்மானிப்பதற்கான ஹிட்டார்ஃப் முறையை விவரிக்க.

14. நகரும் வரம்பு முறை மூலம் H^+ அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் எவ்வாறு தீர்மானிக்கப்படுகிறது.

15. H^+ மற்றும் Cl^- அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களைத் தீர்மானிப்பதற்கான ஹிட்டார்ஃப் முறையில் Pt மின்முனைகளும், HCl ம் பயன்படுத்தப்பட்டன. எதிர்மின்முனைக் கரைசலில்,

மின்னாற்பகுப்புக்கு முன், 20.17 கி. கரைசலில் 0.175 கி Cl^- அயனிகளும், மின்னாற்பகுப்புக்குப் பின்னர் 18.466 கி. கரைசலில் 0.146 கி Cl^- அயனிகளும் இருந்தது அறியப்பட்டது. தொடர்ச்சியாக இணைக்கப்பட்டிருந்த வெள்ளி கூலுமீட்டரில், 0.2508 கி வெள்ளி படிந்தது. H^+ மற்றும் Cl^- அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களைக் கணக்கிடுக.

$$(\text{விடை} : \text{H}^+ = 0.81, \text{Cl}^- = 0.19)$$

16. ஒரு கிராம் கரைசலில் 1.06 மில்லிகிராம் Ag^+ அயனிகள் கொண்ட AgNO_3 கரைசலை, சில்வர் மின்முனைகளுக்கிடையே மின்னாற்பகுக்கப்பட்டது. மின்னாற்பகுப்பிற்குப் பின், நேர்மின்முனைக் கரைசலில் 25 கிராம் கரைசலுக்கு, 49.94 மி.கி. Ag^+ அயனிகள் இருந்தது அறியப்பட்டது. தொடர்ச்சியாக இணைக்கப்பட்டிருந்த சில்வர் வோல்டா மீட்டரில் 32.1 மி.கி. சில்வர் படிந்தது Ag^+ அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணைக் காண்க.

$$(\text{விடை} : 0.488)$$

17. கோல்ராஷ் விதியைக் கூறி விளக்குக. அதன் பயன்பாடுகளை விவரிக்க

18. கடத்துதிறன் அளவீடுகளைப் பயன்படுத்திக் கீழ்க்கண்டவை எவ்வாறு தீர்மானிக்கப்படுகின்றன?

அ) குறையளவு மின்பகுளியின் பிரிகை வீதம்

ஆ) நீரின் அயனிப் பெருக்கம்

இ) அரிதிற் கரையும் உப்புக்களின் கரைதிறன்

19. மினகடத்தித் தரம் பார்த்தலின் தத்துவம் யாது? கீழ்க்கண்ட தரம் பார்த்தல்களில் பெறப்படும் வரைபடங்களை விளக்குக.

அ. வீரிய அமிலம் \times வீரியகாரம்

ஆ. வீரிய அமிலம் \times வீரியம் குறைந்த காரம்

இ. சில்வர் நைட்ரேட் \times பொட்டாசியம் குளோரைடு

ஈ. HCl , CH_3COOH கலவை \times NaOH

20. ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலம், சோடியம் குளோரைடு, சோடியம் அசிட்டேட் ஆகியவற்றின் சமான எடை கடத்துதிறன்கள் முறையே 426.16, 126.45 மற்றும் $91 \text{ ஓம்}^{-1}\text{செ.மீ}^2$ அசிட்டிக் அமிலத்தின் சமான எடை கடத்துதிறனை வரம்பில்லா நீர்த்தலில் கணக்கிடுக.

(விடை : $390.71 \text{ ஓம்}^{-1}\text{செமீ}^2$)

21. 0.01N அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலின் சமானஎடை கடத்துதிறன் $16.5 \text{ ஓம்}^{-1}\text{செ.மீ}^2$ கி.சமானம் $^{-1}$. அதே வெப்பநிலையில் H^+ மற்றும் அசிட்டேட் அயனிகளின் அயனிக்கடத்து திறன்கள் முடிவில்லா நீர்த்தலில் முறையே 350 மற்றும் $41 \text{ ஓம்}^{-1}\text{செ.மீ}^2$ கி. சமானம் $^{-1}$ அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை : 0.0422)

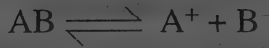
II. மின்பகுளிப் பிரிகைக் கொள்கைகள் அல்லது அயனிக் கொள்கைகள்

மின்பகுளிகளின் மின்கடத்துதிறனையும், அவற்றின் பண்புகளையும், விளக்குவதற்காக 1887ல் அர்னீனியஸ் வெளியிட்ட மின்பகுளிப் பிரிகைக் கொள்கையின் கோட்பாடுகள் வருமாறு :

1. மின்பகுளியின் மூலக்கூறுகள் கரைசலில் அயனிகள் எனப்படும். மின்னேற்றம் கொண்ட துகள்களாகப் பிரிகின்றன. நேர்மின் சுமை கொண்ட துகள்கள் நேர்மின் அயனிகள் எனவும், எதிர்மின் சுமை கொண்ட துகள்கள் எதிர்மின் அயனிகள் எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.

2. மின்பகுளிக் கரைசலில் உள்ள நேர்மின் அயனிகளின் மொத்த நேர்மின் சுமையும், எதிர்மின் அயனிகளின் மொத்த எதிர்மின் சுமையும் சமம். எனவே கரைசல் நடுநிலையானது.

3. சாதாரண செறிவுகளில், பிரிகையுறாத மூலக்கூறுகளுக்கும், அயனிகளுக்கும் இடையே சமநிலை நிலவுகிறது.



4. சாதாரண செறிவுகளில் கூட, மின்பகுளியின் பிரிகை வீதம் குறிப்பிடத்தக்க அளவு உள்ளது. கரைசலை நீர்க்கும்போது, இது அதிகரித்து, வரம்பு கடந்த நீர்த்தலில் 1 ஆகிறது. சாதாரண செறிவுகளில் பிரிகைவீதம் உயர்வாகக் கொண்ட மின்பகுளிகள் வன்பகுளிகள் அல்லது மிகையளவு மின்பகுளிகள் எனவும், குறைவான பிரிகை வீதத்தைக் கொண்டவை மென்பகுளிகள் அல்லது குறையளவு மின்பகுளிகள் எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.

5. மின்பகுளிக் கரைசலில் மின்னோட்டம் செலுத்தும்போது, நேர்மின் அயனிகள் எதிர்மின் முனையால் கவரப்படுகின்றன. எதிர்மின் அயனிகள் நேர்மின் முனையால் கவரப்படுகின்றன. மின்கடத்தலுக்கான காரணம் கரைசலில் அயனிகள் இடம் பெயர்வதேயாகும்.

6. மின்பகுளிக் கரைசலின் பண்புகள், அதிலிலுள்ள அயனிகளின் பண்புகளே ஆகும்.

7. சவ்வுடு பரவலழுத்தம் போன்ற தொகை சார்பண்புகள் கரைசலில் உள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கையை மட்டுமே சார்ந்தவை. எனவே இப்பண்புகளின் மீது, பிரிகை அடையாத மூலக்கூறுகள் ஏற்படுத்தும் அதே விளைவை, ஒவ்வோர் அயனியும் ஏற்படுத்தும்.

அர்ரீனியஸ் நொள்கைக்கான சான்றுகள்

1. மின்பகுளியின் மின்கடத்துதிறன்

நீர்க் கரைசலில் மின்பகுளிகள் அயனிகளாக நிலவுவதால், கரைசலில் இரு மின்முனைகளைச் செருகி, மின்னழுத்த வேறுபாட்டை ஏற்படுத்தினால், அயனிகள் மாற்று மின்னேற்றம் கொண்ட மின்முனையை நோக்கித் தாமாக நகர்கின்றன. இதுவே கரைசலின் கடத்துதிறனுக்குக் காரணம். மின்முனைகளில் அயனிகள் மின்னிறக்கம் அடைவதால், விளைபொருட்கள் உருவாகின்றன. நீர்க் கரைசலில் அயனிகளாகப் பிரிகையடையாத சர்க்கரை, யூரியா போன்ற சேர்மங்கள் மின்கடத்தாப் பொருட்கள் ஆகும்.

2. நீர்த்தலால் சமான எடை கடத்துதிறன் மாறுதல்

மின்பகுளிக் கரைசலில் $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ என்ற சமநிலை நிலவுகிறது. நீர்த்தலின் போது, அயனியாதல் வீதம் அதிகரித்து, சமநிலை வலதுபக்கம் நகர்கிறது. எனவே சமான எடை கடத்துதிறன் அதிகரித்து, வரம்பு கடந்த நீர்த்தலில் உச்ச மதிப்பை அடைகிறது. அப்போது அயனியாதல் வீதம் 1 ஆகும். எனவே,

பிரிகைவீதம் $\alpha = \frac{\text{குறிப்பிட்ட செறிவில் சமானஎடை கடத்துதிறன்}}{\text{வரம்பு கடந்த நீர்த்தலில் சமான எடை கடத்துதிறன்}}$

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda^\circ}$$

3. தொகை சார்பண்புகள்

மின்பகுளிக் கரைசல்கள் அசாதாரணமான தொகைசார்பண்புகளைக் கொண்டவை. சான்றாக. 0.1 M சோடியம் குளோரைடு கரைசலின் கொதிநிலை உயர்வு, 0.1 M மின்பகாப் பொருளின் கரைசலின் கொதிநிலை உயர்வை விட இரு மடங்காக உள்ளது. இதன் காரணத்தைப் பின்வருமாறு விளக்கலாம். கரைசலில் மின்பகுளியின் ஒரு பகுதி அயனிகளாக இருப்பதால், மொத்தத் துகள்களின் எண்ணிக்கை. மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையை விட அதிகமாக இருக்கும். தொகைசார்பண்புகள், துகள்களின் எண்ணிக்கையை மட்டுமே சார்ந்திருப்பதால், அவற்றின் மதிப்பு அளவிற்கு மேல் அதிகமாகத் தெரிகிறது.

சவ்வூடு பரவலழுத்த அளவுகளிலிருந்து $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$ என்ற

சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, அர்ரீனியஸ் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிட்டார்.

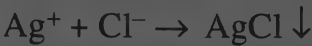
n - மூலக்கூறிலிருந்து பிரியும் அயனிகளின் எண்ணிக்கை

i - வான்ட்ஹாஃப் காரணி

$$i = \frac{\text{சோதனையில் கண்டறியப்பட்ட தொகை சார்பண்பு மதிப்பு}}{\text{கணக்கிடப்பட்ட தொகைசார் பண்பு மதிப்பு}}$$

4. அயனிவினைகள்

கனிமச் சேர்மங்களின் வேதிவினைகள் பெரும்பாலும் அயனிவினைகளே. எதிரெதிர் மின்சுமை கொண்ட அயனிகளுக்கிடையே வினை நிகழ்கிறது..



சோடியம் குளோரைடு மற்றும் சில்வர் நைட்ரேட் கரைசல்களைச் சேர்த்தால், மேற்கண்ட அயனிவினை நிகழ்ந்து,

சில்வர் குளோரைடு வீழ்ப்படிவாகிறது. ஆனால், எதில் குளோரைடுடன், சில்வர் நைட்ரேட் கரைசல் சேர்க்கப்படும் போது, வீழ்ப்படிவு ஏற்படுவதில்லை. ஏனெனில் C_2H_5Cl மின்பகாப் பொருள். அது அயனியாவதில்லை.

5. பொது அயனிப் பண்புகள்

மின்பகுளியின் பண்புகள் அதில் அடங்கிய அயனிகளின் பண்புகளே. எனவே ஒத்த அயனிகளைக் கொண்ட கரைசல்களின் பண்புகள் ஒத்துள்ளன. (எ.கா). காப்பர் சல்பேட், காப்பர் குளோரைடு, காப்பர் - நைட்ரேட் ஆகிய உப்புக்கரைசல்கள் Cu^{+2} அயனியின் நீல நிறத்தைப் பெற்றுள்ளன. சோடியம் குரோமேட், பொட்டாசியம் குரோமேட் கரைசல்கள் மஞ்சள் நிறமாக இருப்பதற்குக் காரணம் CrO_4^{-2} அயனிகளே.

6. வீரிய அமிலம் - வீரிய காரத்தின் நடுநிலையாக்கல் என்தால்பி

இம்மதிப்பு ஒரு மாறிலி, இதன் மதிப்பு -57.32 KJ ஆகும். அயனிக் கொள்கையின்படி, வீரிய அமிலமும், வீரிய காரமும் முற்றிலும் அயனியாகின்றன. அவற்றிடையே நடுநிலையாக்கல் வினை என்பது H^+ அயனிகளும் OH^- அயனிகளும் இணைந்து நீர் மூலக்கூறு உருவாகும் நிகர வினையே.



எனவே நடுநிலையாக்கல் என்தால்பியின் மதிப்பு ஒரு மாறிலியாகக் காணப்படுகிறது.

அமிலம், காரம் ஆகியவற்றுள் ஏதேனும் ஒன்று வீரியமற்றதாக இருப்பினும், அதை அயனியாக்கச் சிறிது வெப்பம் செலவிடப்படுவதால், நடுநிலையாக்கல் வெப்பத்தின் மதிப்பு குறைவாக இருக்கும்.

அர்ரீனியஸ் கொள்கையின் குறைபாடுகள்

1. அர்ரீனியஸ் கொள்கையின் அடிப்படையில் எழுந்த ஆஸ்ட்வால்ட் நீர்த்தல் விதி மிகையளவு மின்பகுளிகளுக்குப் பொருந்தவில்லை.

2. ஓரிணை திறன் அயனிகளால் ஆன மின்பகுளிகளைப் பொறுத்த வரை, உறைநிலைத் தாழ்வு மற்றும் கடத்துதிறன் அளவீடுகள் மூலம் நிர்ணயிக்கப்பட்ட பிரிகை வீதங்கள், ஒன்றையொன்று ஒத்துள்ளன. ஆனால் ஈரிணை திறன் அயனிகளாலான மின்பகுளிகளுக்கு இவை வேறுபடுகின்றன.

3. மிகையளவு மின்பகுளிகளான KCl , $NaOH$ ஆகியவை உருகிய நிலையில் (நீரின்றியே) மின்கடத்துகின்றன. இதனை அர்ரீனியஸ் கொள்கை விளக்கவில்லை.

4. எதிரெதிர் மின்கமை பெற்ற அயனிகளுக்கிடையே உள்ள கவர்ச்சி விசைகள் காரணமாக, அயனிகளின் நகர்வேகம் மாறுபடலாம் என்ற சாத்தியக்கூற்றை இக்கொள்கை விளக்கவில்லை.

5. மிகையளவு மின்பகுளிகளின் சமநிலை மாறிலிகளின் மதிப்பானது மின்பகுளிகளின் செறிவைப் பொறுத்து மாறுவது கண்டறியப்பட்டது. எனவே அர்ரீனியஸ் இக்கரைசல்களில் இருப்பதாகக் கருதிய அயனிச் சமநிலைகள் ஐயத்துக்குரியவை ஆயின.

ஆஸ்ட்வால்டின் நீர்த்தல் விதி

இவ்விதி குறையளவு மின்பகுளிகளின் அயனியாதல் மாறிலி பிரிகை வீதம், செறிவு ஆகியவற்றைத் தொடர்புப் படுத்துகிறது.

அர்ரீனியஸ் கொள்கைப்படி, அயனிகளுக்கும், பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகளுக்கும் இடையே சமநிலை நிலவுகிறது. வேதிச் சமநிலை விதிகளை ஆஸ்ட்வால்ட் இதற்குப் பொருத்தினார். AB என்ற மின்பகுளியின் ஆரம்பச் செறிவு C மோல் / லிட்டர் எனக் கொள்வோம். இதன் பிரிகை வீதம் α



ஆரம்ப நிலைச் செறிவு

C

0

0

சமநிலையில் செறிவு

$C(1 - \alpha)$

$C\alpha$

$C\alpha$

சமநிலை மாறிலி

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1 - \alpha)}$$

$$K = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

இதுவே ஆஸ்ட்வால்ட் நீர்த்தல் விதியின் கணித வெளிப்பாடு ஆகும். K என்பது மின்பகுளியின் பிரிகை மாறிலி அல்லது அயனியாதல் மாறிலி எனப்படும். குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் இது ஒரு மாறிலி α ன் மதிப்பு மிகக்குறைவாக இருப்பின், மேற்கண்ட சமன்பாடு பின்வருமாறு குறுகும்.

$$K = C\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

இச்சமன்பாட்டின்படி, கரைசலின் செறிவு குறையும்போது, மின்பகுளியின் பிரிகைவீதம் அதிகரிக்கிறது. பொதுவாக, ஆஸ்ட்வால்ட் விதியைக் கீழ்க்காணுமாறு கூறலாம். “நீர்த்தல் அதிகரிக்கும்போது மின்பகுளியின் பிரிகை வீதம் அதிகரிக்கிறது.”

$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda^\circ}$ என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, α ன் மதிப்பைக்

கணக்கிடலாம். வெவ்வேறு செறிவுகளில் பெறப்பட்ட α மதிப்புகளை ஆஸ்ட்வால்ட் சமன்பாட்டில் பொருத்தி, K - ன் மதிப்பு கண்டறியப்பட்டது. அசிட்டிக் அமிலம், அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு போன்ற மென்பகுளிகளுக்கு மட்டுமே K-மதிப்பு

மாறிலியாகக் கிடைக்கிறது. எனவே ஆஸ்ட்வால்டின் நீர்த்தல் விதி மென்பகுளிகளுக்கு மட்டுமே பொருந்தும்.

வன்பகுளிகள் முற்றிலும் அயனியான நிலையில் இருப்பதாகக் கருதப்படுவதால், அவற்றின் பிரிகை வீதம் கிட்டத்தட்ட 1. எனவே, ஆஸ்ட்வால்ட் விதி அவற்றுக்குப் பொருந்துவதில்லை.

மிகையளவு மின்பகுளிகளுக்கான டிபை - ஹக்கல் கொள்கை

முன்பே கூறப்பட்டவாறு அர்ரீனியஸ் கொள்கையால் வலிவுமிகு மின்பகுளிகளின் செயல்பாட்டைத் திருப்திகரமாக விளக்க இயலவில்லை. எனவே, வலிவுமிகு மின்பகுளிகளின் செயல்பாட்டை விளக்க டிபை - ஹக்கல் கொள்கையும் சமன்பாடும் தரப்பட்டன.

கொள்கையின் கருதுகோள்கள்

1. ஒவ்வொரு மிகையளவு மின்பகுளியும் திண்மநிலையிலேயே 100% அயனியான நிலையில் உள்ளது. எனவே இது கரைசலிலும் (எல்லாச் செறிவுகளிலும்) முற்றிலும் அயனியான நிலையிலேயே நிலவுகிறது.

2. திண்ம நிலையில், அயனிகள் இயங்காநிலையில் இருப்பதால், மின்கடத்துவதில்லை. ஆனால், உருகிய நிலையில் அல்லது கரைசலில் அயனிகள் நகரும் திறன் பெறுவதால், மின்கடத்துகின்றன.

3. இயங்கும் அயனிகள் மீது இரு விசைகள் செயல்படுகின்றன. மின்விசை மற்றும் ஊடகத்தின் பாகுத்தன்மையால் தோன்றும் தடைவிசை.

4. நீர்த்தலின் போது சமான எடை கடத்துதிறன் அதிகரிப்பதற்கான காரணம், அயனிகளின் நகர்வேகம் அதிகரிப்பதேயாகும். அர்ரீனியஸ் கருதியது போல், மின்பகுளியின் அயனியாதல் வீதம் அதிகரிப்பதால் அல்ல.

5. மாற்று மின்சுமை கொண்ட அயனிகளுக்கிடையே உள்ள ஈர்ப்பு விசை 'அயனிகளுக்கு இடைப்பட்ட விசை'

எனப்படும். இது கரைசலின் செறிவு, கரைப்பானின் மின்கோடு புகு ஊடக எண் போன்ற காரணிகளைப் பொறுத்து மாறுபடுகிறது. கரைப்பானின் மின்கோடு புகு ஊடக எண் அதிகமாக இருந்தால், அயனிகளுக்கிடைப்பட்ட விசைகள் குறைவாக இருக்கும். கரைசலின் செறிவு அதிகமாகும் போது, இவ்விசைகள் அதிகமாக இருப்பதால், அயனிகளில் சில ஒன்றிலிருந்து மற்றது முழுமையாகப் பிரியாது. A^+B^- என்று 'அயனி இணைகள்' அல்லது 'அயனி இரட்டைகள்' ஆகக் காணப்படும்.

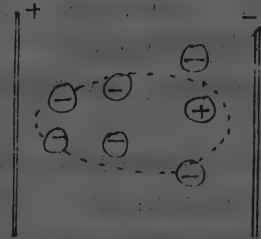
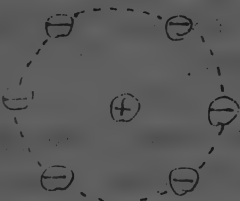
6. ஒவ்வோர் அயனியும், மாற்றுமின்சுமை கொண்ட பல அயனிகளால் சூழப்பட்டுள்ளது. இது அயனி மண்டலம் அல்லது அயனிச் சூழல் எனப்படும். மின்பகுளிகளின் கடத்துதிறனில் அயனி மண்டலம் பெரும்பங்கு வகிக்கிறது. இதன் காரணமாகப் பின்வரும் இரு விளைவுகள் கரைசலில் ஏற்படுகின்றன.

1. சமச்சீர்மையற்ற விளைவு அல்லது தளர்வு விளைவு.

2. மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவு

சமச்சீர்மையற்ற விளைவு அல்லது தளர்வு விளைவு

படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளவாறு, ஒரு நேர்மின் அயனியை எதிர்மின் அயனிகளால் ஆன அயனிமண்டலம் சூழ்ந்துள்ளது.



மின்புலம் இல்லாதபோது

மின்புலத்தில்

சீர்மையான அயனிமண்டலம் சீர்மையற்ற அயனிமண்டலம்

மின்புலம் இல்லாதபோது, அயனிமண்டலம் சீர்மை உடையதாக இருக்கிறது. மின்புலம் செலுத்தப்படும்போது, மைய அயனியான நேர்மின் அயனி, எதிர்மின்முனைக்கு நகர்கிறது. அப்பொழுது, அதைச்சுற்றி புதிய அயனிமண்டலம் உருவாகும். பழைய அயனி மண்டலம் மறையும். இவ்விரு செயல்களும் ஒரே நேரத்தில் நடந்தால், அயனி மண்டலம் எப்போதும் சீர்மை உடையதாகவே இருக்கும். ஆனால் புதிய அயனிமண்டலம் உருவாவதற்கும், பழைய அயனிமண்டலம் சிதைவதற்கும் இடையே தளர்வு நேரம் எனப்படும். கால இடைவெளி உண்டாகிறது. இதன் விளைவாக, நேர்மின் அயனியின் இடப்புறத்தில் எப்போதும் மிகுதியான எண்ணிக்கையில் எதிர்மின் அயனிகள் காணப்படுகின்றன. இவற்றின் ஈர்ப்பு ஆற்றல் காரணமாக மைய அயனியின் வேகம் குறைகிறது. இதுவே சீர்மையற்ற விளைவு அல்லது தளர்வு விளைவு ஆகும்.

இவ்வினையை எதிர்மின் அயனியை மைய அயனியாகவும், நேர்மின் அயனிகளாலான அயனிமண்டலம் அதனைச் சூழ்ந்துள்ளதாகவும் கொண்டு விளக்கலாம். எவ்வாறாயினும், தளர்வு விளைவினால், மைய அயனியின் வேகம் குறைகிறது என்பது தெளிவு. கரைசல் நீர்க்கப்படும்போது, இவ்விளைவு குறைகிறது. கரைசலின் கடத்துதிறன் அதிகரிக்கிறது.

1111

மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவு

கரைசலிலுள்ள ஒவ்வோர் அயனியும் கரைப்பான் மூலக்கூறுகளால் சூழப்பட்டுள்ளது. அதாவது கரைப்பானேற்றம் பெற்றுள்ளது. மின்புலம் செயல்படும்போது, நீரேற்றம் பெற்ற மைய அயனி ஒரு திசையில் நகரும்போது, நீரேற்றம் பெற்ற மாற்றுமின் அயனிகள் எதிர்திசையில் நகர்கின்றன. ஒரு நேர்மின் அயனியை மைய அயனியாகக் கருதுவோம். நீரேற்றம் பெற்ற இவ்வயனி எதிர்மின்முனையை நோக்கி நகர்கையில், நீரேற்றம் பெற்ற எதிர்மின் அயனிகள் நேர்மின்முனையை நோக்கி எதிர்திசையில் நகர்கின்றன. இப்போது, மைய அயனி நீரேற்றம் பெற்ற எதிர்மின் அயனிகளின் ஊடே நகர வேண்டியுள்ளது.

எனவே, இது ஓர் எதிர்ப்பு விசைக்கு உள்ளாகிறது. இதன் திசை வேகம் குறைகிறது. இவ்விளைவே மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவு எனப்படும். கரைசலை நீர்க்கும் போது, இவ்விளைவு குறைகிறது. எனவே கரைசலின் கடத்துதிறன் கூடுகிறது.

மேற்கண்ட இரு விளைவுகளையும், ஆய்ந்து, டிபை, ஹக்கல், ஆன்சகர் ஆகியோர் ஒரு சமன்பாட்டைத் தோற்றுவித்தனர். பொட்டாசியம் குளோரைடு போன்ற ஒற்றை மின்னேற்றம் கொண்ட ஈரயனிகளையுடைய மின்பகுளிகளுக்கான இச்சமன்பாடு வருமாறு:

$$\lambda_c = \lambda^\circ - \left\{ \frac{82.4}{(DT)^{1/2} \eta} + \frac{8.2 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} \lambda^\circ \right\} \sqrt{C}$$

D - ஊடகத்தின் மின்கோடு புகு ஊடக எண்

η - ஊடகத்தின் பாகுநிலைக் குணகம்.

T - தனி வெப்பநிலை

C - கரைசலின் செறிவு (மோல் / லிட்டர்)

சமன்பாட்டின் வலப்புறமுள்ள அடைப்புக்குறியிலுள்ள, முதலாவது தொடர் மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவையும், இரண்டாவது தொடர் சீர்மையற்ற விளைவையும் குறிக்கின்றன. இவ்விரு தொடர்களையும் முறையே A, B எனக் குறிப்பிட்டால், சமன்பாடு சுருங்கிய நிலையில் பின்வருமாறு தரப்படுகிறது.

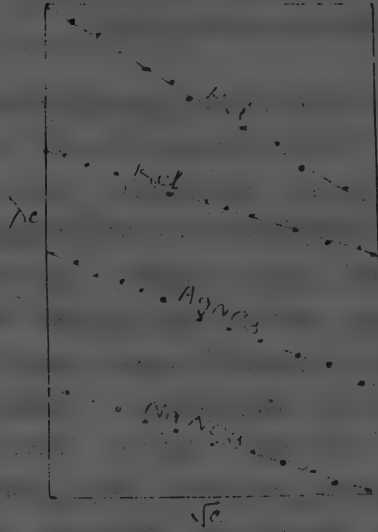
$$\lambda_c = \lambda^\circ - (A + B\lambda^\circ) \sqrt{C}$$

25°C வெப்பநிலையில், நீருக்கான A, B மதிப்புகள் முறையே 60.2 மற்றும் 0.229 எனக் கணக்கிடப்பட்டுள்ளன. எனவே,

$$\lambda_c = \lambda^\circ - (60.2 + 0.229\lambda^\circ) \sqrt{C}$$

இச்சமன்பாட்டின்படி, λ_c க்கு எதிராக \sqrt{C} வரைபடம் வரையும்தால், நேர்கோடு கிடைக்கவேண்டும். அக்கோட்டின்

சரிவு $(60.2 + 0.229\lambda^\circ)$ - ஆக இருக்கவேண்டும். பல ஒற்றை மின்னோற்றம் கொண்ட, ஈரயனிகளைக் கொடுக்கும் மின்பகுளிகள் இம்முடிவை உறுதிப்படுத்துகின்றன. எனவே ஆன்சகர் சமன்பாடு சரியானது என்பது தெளிவாகிறது.



0.02 N செறிவு வரை ஆன்சகர் சமன்பாட்டின்படி, நேர்கோடுகள் கிடைக்கின்றன. கரைசலின் அடர்வு மிகும்போது, சிறிதளவு விலக்கம் காணப்படுகிறது. ஆன்சகர் சமன்பாட்டைப் பெறும் நோக்கில் செய்யப்பட்ட சில அனுமானங்கள் கரைசலின் செறிவு அதிகரிக்கும் போது, பொருந்தாமல் போவதே இதற்குக் காரணம்.

வரம்பு கடந்த நீர்த்தலில், கரைசலின் செறிவு ஏறக்குறைய பூஜ்யமாகிறது. எனவே ஆன்சகர் சமன்பாட்டின் வலப்புறமுள்ள இரண்டாவது தொடர் புறக்கணிக்கத்தக்கதாகிறது. அப்போது λ_c மதிப்பு λ° மதிப்பை நெருங்குகிறது.

வீயன் விளைவு, டிபை - ஃபால்கன் ஹேகன் விளைவு ஆகியவை டிபை ஹக்கலின் அயனிமண்டலக் கொள்கையை உறுதிப்படுத்துவதாக உள்ளன.

வீயன் விளைவு

$E > 10^5$ வோல்ட்/செ.மீ. போன்ற மிக உயர்ந்த மின்னழுத்தத்தில், மிகையளவு மின்பகுளிக் கரைசல்களின் கடத்துதிறன் அதிகரிக்கிறது என்பதை வீயன் கண்டறிந்தார். இதுவே வீயன் விளைவு எனப்படும்.

பயன்படுத்தப்படும் மின்னழுத்தத்திற்கேற்ப அயனியின் வேகம் மாறுபடுகிறது. 20,000 வோல்ட்/செ.மீ. என்ற மின்னழுத்தம் செலுத்தப்படும் போது அயனியின் வேகம் 100 செ.மீ/விநாடி என்று இருக்கும். மிக விரைவாக நகரும் இந்த அயனி, அதனைச் சூழ்ந்துள்ள அயனி மண்டலத்தின் பருமனைப் போன்று பல மடங்கு தூரத்தைத் தளர்வு நேரத்திற்குள் கடந்துவிட முடியும். இதன் காரணமாக, இவ்வயனி அதன் அயனி மண்டலத்திலிருந்து முழுவதும் விடுபட்டு விடுகிறது. புதிய அயனி மண்டலம் உருவாவதற்கும் போதிய நேரம் கிடைப்பதில்லை. இச் சூழ்நிலைகளில் தளர்வு விளைவு, மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவு ஆகிய இரண்டும் வெகுவாகக் குறைந்து விடுகின்றன அல்லது முற்றிலும் மறைந்து விடுகின்றன. எனவே அயனிகளின் நகர்வேகம் குறைவதில்லை; கரைசலின் கடத்துதிறன் அதிகரிக்கிறது.

டிபை - ஃபால்கன் ஹேகன் விளைவு

* உயர் அதிர் வெண்களைப் பயன்படுத்தும்போது, மின்பகுளிக் கரைசலின் கடத்துதிறன் அதிகரிக்கிறது. இவ்விளைவு டிபை-ஃபால்கன் ஹேகன் விளைவு அல்லது மின்கடத்துதிறன் சிதறல் எனப்படும்.

உயர்ந்த அதிர் வெண்ணையுடைய மாற்று மின்னோட்டத்தைக் கரைசலில் செலுத்தி, மின்னோட்டத்தின் அலைவு நேரத்தை அயனி மண்டலத்தின் தளர்வு காலத்தைவிடக் குறைவாக இருக்கும்படி அமைப்பதன் மூலம், சீர்மையற்ற விளைவை முற்றிலும் நீக்க முடியும் என்று டிபை-ஃபால்கன் ஹேகன் ஆகியோர் கருதினர். பின்னர் இது சோதனை மூலம் நிரூபிக்கப்பட்டது. உயர்ந்த அதிர்வெண் கொண்ட மின்னோட்டத்தைப் பயன்படுத்தும்போது, அயனிமண்டலம்

சமச்சீருள்ளதாக அமைகிறது. தளர்வு விளைவு நீங்குவதால், கரைசலின் கடத்துதிறன் அதிகரிக்கிறது.

மின்பகுளிகளின் வினைத்திறனும், வினைத்திற குணகமும்

ஒரினைத்திற அயனிகளைக் கொண்ட ஒரு மின்பகுளி பின்வருமாறு பிரிகையடைகிறது.



வேதிச்சமநிலை விதியைப் பயன்படுத்தினால்,

$$\text{சமநிலைமாறிலி } K = \frac{(a_{M^+}) (a_{A^-})}{a_{MA}}$$

a - வினைத்திறன்

வினைத்திறன் பின்வருமாறு செறிவுடன் தொடர்புடையது.

$$a = fc$$

C - செறிவு (மோல் / லிட்டர்)

f - வினைத்திற குணகம்

$$\text{எனவே } K = \frac{(f_{M^+}) (C_{M^+}) (f_{A^-}) (C_{A^-})}{(f_{MA}) (C_{MA})}$$

$$K = \left(\frac{C_{M^+} C_{A^-}}{C_{MA}} \right) \left(\frac{f_{M^+} f_{A^-}}{f_{MA}} \right) \dots (1)$$

இங்கு C என்ற செறிவு மோல்/லிட்டர் அல்லது மோலாரிட்டியில் குறிப்பிடும்போது, f_{M^+} , f_{A^-} , f_{MA} என்பவை முறையே அந்தந்த இனத்தின் வினைத்திற குணகங்களாகும்.

குறையளவு மின்பகுளிகளைப் பொறுத்தவரை, அயனிச் செறிவுகள் (C) குறைவு. எனவே, கரைசல் கிட்டத்தட்ட சீர்மைக் கரைசலாகவே செயல்படுகிறது. இத்தகைய கரைசல்களில் a, c ஐ நெருங்குகிறது. எனவே f ன் மதிப்பு ஏறக்குறைய 1 ஆகிறது. அதாவது $C \rightarrow 0$.

எனவே

$$a \rightarrow C$$

$$f \rightarrow 1$$

குறையளவு மின்பகுளிகளுக்கு, சமன்பாடு (1) ன் வலதுபுறம் உள்ள இரண்டாவது உறுப்பு மறைகிறது.

மிகையளவு மின்பகுளிகளைக் கருதும்போது, கரைசல்கள் மிக, மிக நீர்த்தவையானால் மட்டுமே, f ன் மதிப்பு ஒன்றை நெருங்குகிறது. எனவே பல்வேறு வேறுபட்ட செறிவுகளில், f ன் மதிப்புகளைத் தெரிந்து வைத்திருக்க வேண்டிய கட்டாயம் ஏற்படுகிறது.

மின்வேதி ஆய்வுகளில், செறிவுகள் மோலாலிட்டியில் (மோல்கள்/1000 கி. கரைப்பானில்) குறிக்கப் பெறுகின்றன. அப்போது வினைத்திறன் குணகம் γ எனப்படும்.

எனவே,

$$a = m\gamma$$

m - மோலாலிட்டி.

சமன்பாடு (1) ஐப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K = \left(\frac{m_{M^+} m_{A^-}}{m_{MA}} \right) \left(\frac{\gamma_{M^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{MA}} \right) \dots \dots (2)$$

எனவே, கரைசலின் செறிவு மோலாரிட்டியில் குறிப்பிடப்படும் பொழுது, வினைத்திறன் குணகம் f என்றும், செறிவு மோலாலிட்டியில் குறிப்பிடப்படும் பொழுது, வினைத்திற குணகம் γ என்றும் அறியப்படுகிறது.

மிக நீர்த்த கரைசல்களில் f மற்றும் γ மதிப்புகள் கிட்டத்தட்ட சமமாகின்றன.

அயனிவலு μ

கரைசலில் அயனிகள் இருப்பதால் உண்டாகும் மின்செறிவின் அளவீடே அயனிவலு எனப்படும். ஒவ்வொரு அயனியின் மோலாலிட்டியையும், அதனதன் இணைதிறனின் இருமடியினால் பெருக்கிக் கிடைக்கும் தொடர்களின் கூட்டுத் தொகையில் பாதி அயனிவலு எனப்படும். கணித வடிவில் இது பின்வருமாறு குறிப்பிடப்படுகிறது.

$$\mu = \frac{1}{2} [m_1 Z_1^2 + m_2 Z_2^2 + m_3 Z_3^2 + \dots]$$

m_1, m_2, m_3 , ஆகியவை கரைசலிலுள்ள பல்வேறு அயனிகளின் மோலாலிட்டி மதிப்புகள்

Z_1, Z_2, Z_3 , ஆகியவை முறையே இவ்வயனிகளின் இணைதிறன்கள்

எடுத்துக்காட்டாக, பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலில் ஒரு நேர்மின் அயனியும், ஒரு எதிர்மின் அயனியும் மட்டுமே இருப்பதால்,

$$\mu = \frac{1}{2} [m_+ Z_+^2 + m_- Z_-^2]$$

m_+, m_- என்பவை முறையே நேர்மின் அயனி மற்றும் எதிர்மின் அயனியின் மோலாலிட்டி

$Z_+ Z_-$ என்பவை முறையே இவ்வயனிகளின் இணைதிறன்கள்

0.1 மோலால் சோடியம் குளோரைடு, மற்றும் 0.01 மோலால் கால்சியம் குளோரைடு அடங்கிய கரைசலின் அயனிவலு பின்வருமாறு கணக்கிடப்படுகிறது.

Na^+ அயனியின் மோலாலிட்டி $m_1 = 0.1$

Na^+ அயனியின் இணைதிறன் $Z_1 = 1$

Ca^{+2} அயனியின் மோலாலிட்டி $m_2 = 0.01$

Ca^{+2} அயனியின் இணைதிறன் $Z_2 = 2$

Cl^- அயனியின் மொத்த மோலாலிட்டி $m_3 = 0.1 + 0.02 = 0.12$

Cl^- அயனியின் இணைதிறன் $Z_3 = 1$

$$\mu = \frac{1}{2} [0.1 \times 1^2 + 0.01 \times 2^2 + 0.12 \times 1^2]$$

$$\mu = \frac{1}{2} \times 0.26 = 0.13$$

டிபை - ஹக்கல் எல்லை வரையறுக்கும் விதி

டிபை - ஹக்கல் ஆகியோரால் தருவிக்கப்பட்ட கீழ்வரும் சமன்பாடானது எல்லை வரையறுக்கும் விதிக்கான சமன்பாடு ஆகும்.

$$\log \gamma_{\pm} = -A Z_+ Z_- \sqrt{\mu}$$

γ_{\pm} - சராசரி வினைத்திறன் குணகம்

$Z_+ Z_-$ - இரு அயனிகளின் இணைதிறன்கள்

μ - கரைசலின் அயனிவலு

A - கரைப்பானின் தன்மையையும், வெப்பநிலையையும் பொறுத்து அமையும் ஒரு மாறிலி.

நீருக்கு 25° c ல் $A = 0.509$

$$\text{எனவே } \gamma_{\pm} = -0.509 Z_+ Z_- \sqrt{\mu}$$

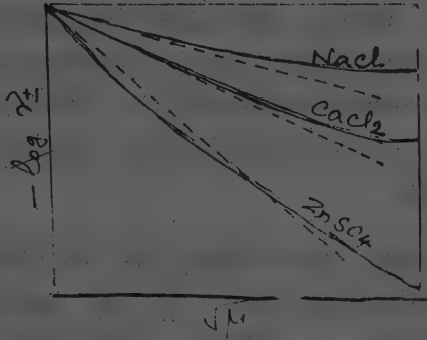
$\log \gamma_{\pm}$ ன் மதிப்பு எதிர்க்குறி பெற்றுள்ளதால், சராசரி வினைத்திறன் குணகத்தின் மதிப்பு ஒன்றை விடக் குறைவாக இருக்கவேண்டும் என்று ஊகிக்கலாம். மின்பகுளிகளின் நீர்த்த கரைசல்களில் உண்மையிலேயே இவ்வாறு இருப்பது அறியப்பட்டுள்ளது.

இவ்விதி நீர்த்த கரைசல்களுக்கு மட்டுமே பொருந்தும். ஏனெனில் உயர்செறிவுகளில், γ_{\pm} ன் மதிப்பு ஒன்றைவிட அதிகமாக உள்ளது. நீர்த்த கரைசல்களுக்கு மட்டுமே பொருந்துவதால், இவ்விதி எல்லை வரையறுக்கும் விதி எனப்படுகிறது. இதனைப் பயன்படுத்தி, மின்பகுளிகளின் சராசரி வினைத்திறன் குணகத்தைக் கணக்கிடலாம். இவ்வாறு கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகள், சோதனை மூலம் பெறப்பட்ட மதிப்புகளைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளன.

இவ்விதியின்படி, Z_+ ம், Z_- ம் சமமாக இருந்தால் வினைத்திறன் குணகம், கரைசலின் அயனிவலுவை மட்டுமே சார்ந்து மாறுபடவேண்டும். மின்பகுளியின் தன்மையைச் சார்ந்து மாறுபடலாகாது. ஒத்த இணைதிறன்களைக் கொண்ட நேர் மற்றும் எதிர்மின் அயனிகள் அடங்கிய பல்வேறு மின்பகுளிக் கரைசல்களைப் பயன்படுத்தி, மேற்கூறிய கருத்தைச் சோதிக்க இயலும். நீர்த்த கரைசல்களைக் கொண்டு ஆய்வு நடத்திய போது, இக்கரைசல்களின் அயனிவலுக்கள் ஒத்த மதிப்பினைப் பெற்றுள்ள போது, வினைத்திறன் குணகங்களின் மதிப்புகள் ஏறக்குறைய ஒத்திருந்தது கண்டறியப்பட்டது.

$-\log \gamma_{\pm}$ மதிப்புகளை $\sqrt{\mu}$ க்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்தும், இவ்விதியைச் சரிபார்க்கலாம். விதி சரியானால், அனைத்து

மின்பகுளிகளின் வரைகோடுகளும் மூலத்தின் வழியாகச் செல்லும் நேர்கோடுகளாக இருக்க வேண்டும். மேலும், கோடுகளின் சரிவு Z_+Z_- மதிப்புகளைப் பொறுத்திருக்கவேண்டும்.



ஒரிணை ஒரிணை திற அயனிகளைக் கொண்ட மின்பகுளிக்கான கோட்டின் சரிவு = 0.509.

ஒரிணை ஈரிணை திற அல்லது ஈரிணை - ஒரிணை திற அயனிகளைக் கொண்ட மின்பகுளிக்கான கோட்டின் சரிவு = 2×0.509

ஒரிணை மூவிணை திற அல்லது மூவிணை ஒரிணை திற அயனிகளைக் கொண்ட மின்பகுளிக்கான கோட்டின் சரிவு = 3×0.509 என இருந்திட வேண்டும். ஆய்வுகளின் மூலம் பெறப்பட்ட முடிவுகள் கிட்டத்தட்ட மேற்கூறிய மதிப்புகளை ஒத்துள்ளன.

கரைசலின் அயனிவலு குறையும்போது, அதாவது கரைசலை மேலும் மேலும் நீர்க்கும் போது, ஆய்வு முடிவுகளுக்கும், விதிக்கும் இடையே நல்ல இணக்கம் உள்ளது. என்பது வரைபடத்திலிருந்து தெளிவாகிறது. எனவே இவ்விதி நீர்த்த கரைசல்களுக்கே பொருந்தும் என்பதும் நிறுவப்படுகிறது.

உப்பு விளைவு

கரைசலில் நடைபெறும் ஒரு வினையின்போது, அந்த வினையில் ஈடுபடாத உப்பைச் சிறிதளவு சேர்த்தால், அது கரைசலின் அயனிவலுவை மாற்றுவதன் மூலம் வினைவேகத்தை மாற்றுகிறது. இச்செயல்பாடு முதன்மை உப்பு விளைவு எனப்படும். சேர்க்கப்படும் உப்பிலிருந்து பெறப்படும் அயனிகள் வினையில் பங்கு கொள்வதில்லை.

பெர்ரம் (Bjerrum) என்ற அறிவியலார் முதன்மை விளைவை விளக்கும் வகையில் கொள்கை ஒன்றினை வெளியிட்டார். இது வினைவேகம் பற்றிய தனிவினை வேகக் கொள்கையின் அடிப்படையில் அமைந்தது. பின்வரும் வினையைக் கருதுவோம்.

$A^{Z_A} + B^{Z_B} \rightleftharpoons [(AB)^{(Z_A + Z_B)}] \rightarrow$ வினைபொருட்கள்
வினைபடுபொருட்கள் கிளர்வுற்ற அணைவு

(Z_A, Z_B) - வினைபடு அயனிகளின் மீதுள்ள மின்சுமைகள்

$(Z_A + Z_B)$ - கிளர்வுற்ற அணைவின் மீதுள்ள மின்சுமை

வினையின் வினைவேக மாறிலியையும், கரைசலின் செறிவையும் கருத்தில் கொண்டு, கீழ்க்கண்ட ப்ரான்ஸ்டெட் பெர்ரம் சமன்பாடு தோற்றுவிக்கப்பட்டது.

$$\log \frac{k}{k_0} = 1.02 Z_A Z_B \sqrt{\mu}$$

k - சோதனை மூலம் அறியப்பட்ட வினைவேக மாறிலி

k_0 - வரம்பில்லா நீர்த்தலில் வினைவேக மாறிலி

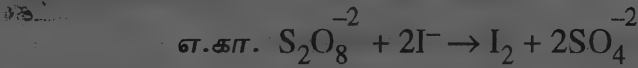
μ - அயனிவலு

இச்சமன்பாட்டின்படி, $\log \frac{k}{k_0}$ மதிப்பை $\sqrt{\mu}$ க்கு எதிராக

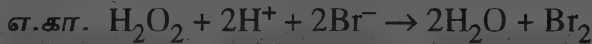
வரைபடம் வரைந்தால், நேர்கோடு கிடைப்பதுடன், கோட்டின் சரிவு 1.02 ZAZB க்குச் சமமாக இருந்திட வேண்டும். என்பது அறியப்படுகிறது.

மேற்கண்ட சமன்பாட்டை நோக்கும்போது, உப்பு வினைவு வினைப்படும் அயனிகளின் மீதுள்ள மின்சுமைகளைச் சார்ந்துள்ளது என்பதும், இம்மின் சுமைகளின் தன்மையைப் பொறுத்து மூன்று விதமான நிகழ்வுகள் அமையலாம் என்பதும் பெறப்படுகிறது. அவையாவன

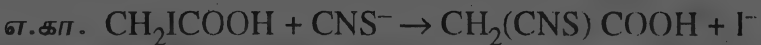
1. வினைப்படும் அயனிகள் ஒத்த மின்சுமையைக் கொண்டிருந்தால், ZAZB நேர்க்குறி கொண்டதாக இருக்கும். இவ்வினையில், உப்பைச் சேர்ப்பதன் மூலம் வினைவேகம் அதிகரிக்கிறது.



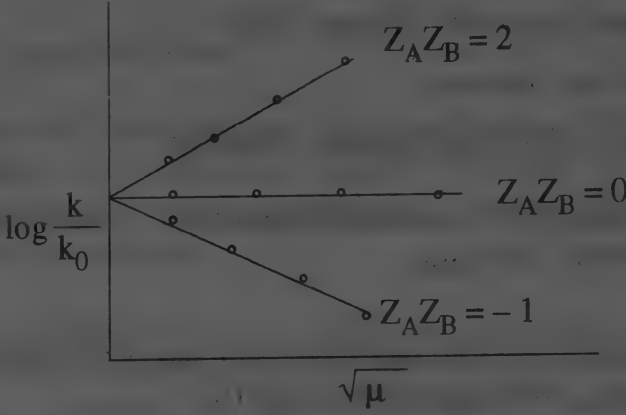
2. வினைப்படும் அயனிகள் எதிரெதிர் மின்சுமைகளைக் கொண்டிருந்தால், ZAZB எதிர்குறி கொண்டிருக்கும். இத்தகைய வினையில் உப்பைச் சேர்ப்பதால், வினைவேகம் குறைகிறது.



3. வினைப்படும் அயனிகளில் ஒன்று மின்சுமை அற்றதாயிருக்கும் போது, ZAZB மதிப்பு பூஜ்யமாகிறது. இத்தகு வினைகளில் உப்பைச் சேர்ப்பதால் வினைவேகம் மாறுபடுவதில்லை.



ப்ரான்ஸ்டெட் - பெர்ரம் சமன்பாட்டின் அடிப்படையில் பெறப்பட்ட மேற்கூறிய மூன்று விதமான ஊகங்களும் சோதனை மூலம் உண்மையென நிறுவப்பட்டுள்ளன.



வரைபடத்திலுள்ள கோடுகள் சமன்பாட்டின் அடிப்படையில் பெறப்பட்ட முடிவுகளைக் குறிக்கின்றன. கோடுகளை அடுத்துக் காணப்படும் புள்ளிகள், சோதனை மூலம் பெறப்பட்ட முடிவுகளைக் காட்டுகின்றன. இவ்விரண்டும் மிகுதியும் ஒத்திருப்பது ப்ரான்ஸ்டெட் - பெர்ரம் சமன்பாடு சரியே என்பதை உறுதிப்படுத்துகிறது.

கரைசலில் நடைபெறும் சில வினைகளில் உப்பைச் சேர்ப்பதால், கரைசலின் அயனிவலு மாற்றுவதுடன் வினையில் பயனாகும் வினைவேக மாற்றியின் செறிவிலும் மாற்றம் ஏற்படுகிறது. இது இரண்டாம்நிலை உப்பு வினைவு எனப்படும்.

[மாதிரிக் கணக்குகள் - 11,12,13]

வினாக்கள்

1. அர்னீனியஸ் மின்பகுளிப் பிரிகைக் கொள்கையின் கோட்பாடுகள் யாவை? அதன் குறைபாடுகளை விவரிக்க.

2. அர்னீனியஸ் கொள்கைக்கான சான்றுகளை விளக்குக.

3. குறிப்பு வரைக :

அ) ஆஸ்ட்வால்டின் நீர்த்தல் விதி

ஆ) வீயன் விளைவு

இ) டிபை ஃபால்கன்ஹேகன் விளைவு

4. மிகையளவு மின்பகுளிகளுக்கான டிபை-ஹக்கல் கொள்கையினை விளக்குக.

5. வீரியம்மிக்க மின்பகுளிகளுக்கான ஆன்சர் சமன்பாடு யாது? அதன் முக்கியத்துவத்தை விவரிக்க.

6. மின்பகுளிகளின் வினைதிறன், வினைத்திறகுணகம் என்பவை யாவை? β மற்றும் γ என்பவை எவ்வாறு வேறுபடுகின்றன?

7. கரைசலின் அயனிவலு வரையறுக்க இதனைக் கணக்கிடும் முறையை எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்குக.

8. 0.1 மோலால் KCl மற்றும் 0.2 மோலால் K_2SO_4 அடங்கிய கரைசலின் அயனிவலுவைக் கணக்கிடுக.

(விடை : 0.7)

III. அயனிச் சமநிலைகள்

பொது அயனிவிளைவு

ஓர் வீரியம் குறைந்த அமிலம் அல்லது வீரியம் குறைந்த காரத்தின் பிரிகையளவு, அதன் சொந்த அயனிகளைச் சேர்க்கும்போது குறைக்கப்படுகிறது. இதுவே பொது அயனி விளைவு எனப்படும்.

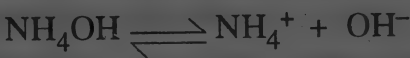
எடுத்துக்காட்டாக வீரியம் குறைந்த அசிட்டிக் அமிலக்கரைசலில், அசிடேட் அயனிகளைத் தரவல்ல சோடியம் அசிடேட் உப்பைச் சேர்த்தால், ஏற்கெனவே குறைவாக உள்ள அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மேலும் குறைகிறது.



அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகைக்கான மேற்கண்ட சமநிலையில், பிரிகையில் கிடைக்கும் விளைபொருள்களில் ஒன்றான அசிடேட் அயனியைச் சேர்க்கும் போது, லீசாட்லியா தத்துவத்தின்படி, சமநிலை இடப்புறமாக நகர்கிறது. அதாவது அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை குறைகிறது.

மற்றொரு பொது அயனியான H^+ அயனியைத் தரவல்ல, மிகையளவு மின்பகுளியான ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்ப்பதாலும், அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகையளவு குறைக்கப்படுகிறது.

வீரியம் குறைந்த காரமான அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடன் பிரிகையைக் கீழ்வரும் சமநிலை குறிக்கிறது.



NH_4^+ அயனிகளைத் தரக்கூடிய அம்மோனியம் குளோரைடு உப்பு அல்லது OH^- அயனிகளைத் தரக்கூடிய மிகையளவு

மின்பகுளியான NaOH ஆகியவற்றைச் சேர்ப்பதன் மூலம் பொது அயனி விளைவை உருவாக்கி, NH_4OH - ன் பிரிகையளவைக் குறைக்கலாம்.

பொது அயனி விளைவின் காரணமாக, பொதுவாக இல்லாத அயனியின் செறிவு குறைகிறது.

தாங்கல் கரைசல்கள்

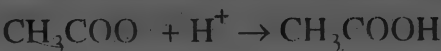
சிறிதளவு அமிலம் அல்லது காரம் சேர்க்கப்பட்ட பின்னரும், ஒரு கரைசலின் pH மதிப்பு மாறாமல் இருந்தால், அது தாங்கல் கரைசல் எனப்படும்.

சோடியம் குளோரைடின் நீர்க்கரைசல் நடுநிலையானது. அதன் pH மதிப்பு 7. அதில் சிறிது ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் சேர்த்தால், pH மதிப்பு 7 ஐ விடக் குறைகிறது. சிறிதளவு சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு காரத்தைச் சேர்த்தால் pH மதிப்பு 7 ஐ விடக் கூடுகிறது. எனவே சோடியம் குளோரைடு கரைசல் தாங்கல் கரைசலாகச் செயல்படுவதில்லை.

அம்மோனியம் அசிட்டேட்டின் நீர்க்கரைசலின் pH மதிப்பு 7. அதில் சிறிதளவு HCl அல்லது NaOH சேர்க்கப்பட்டால், அதன் pH மதிப்பு குறைவதோ, அதிகரிப்பதோ இல்லை. அம்மோனியம் அசிட்டேட், பிரிகையின்போது, அம்மோனியம் மற்றும் அசிட்டேட் அயனிகளைத் தருகிறது.



சிறிதளவு அமிலம் சேர்க்கப்படும்போது, அதிலிருந்து பெறப்படும் H^+ அயனிகள், அசிட்டேட் அயனிகளுடன் இணைந்து மிகக் குறையளவு அயனியாகும் அசிட்டிக் அமிலத்தைத் தருகின்றன.



தனித்த H^+ அயனிகள் கரைசலில் இல்லாததால், pH மதிப்பு குறைவதில்லை.

சிறிதளவு காரம் சேர்க்கப்படும்போது, அதிலிருந்து பெறப்படும் OH^- அயனிகள், அம்மோனியம் அயனிகளுடன் இணைந்து குறையளவு அயனியாகும் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடைத் தருகின்றன.



எனவே pH அதிகரிப்பதில்லை. இவ்வாறு அம்மோனியம் அசிடேட் தாங்கல் கரைசலாகச் செயல்படுகிறது.

pH மதிப்பில் ஏற்படக்கூடிய மாற்றங்களை எதிர்க்கும் தாங்கல் கரைசலின் இத்திறனுக்கு தாங்கல் திறன் என்று பெயர்.

பொதுவாக தாங்கல் கரைசல்கள் இருவகையான கலவைகளாகக் காணப்படுகின்றன.

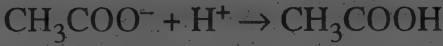
1. வீரியம் குறைந்த அமிலமும், அது வீரியமிக்க காரத்துடன் இணைந்து கொடுக்கும் உப்பும் கொண்ட கலவை. (எ.கா) அசிட்டிக் அமிலமும், சோடியம் அசிடேட்டும் கொண்ட கலவை. இவ்வகைத் தாங்கல் கரைசல் அமிலத் தாங்கல் கரைசல் எனப்படும்.

2. ஒரு வீரியம் குறைந்த காரமும், அது வீரியமிக்க அமிலத்துடன் சேர்ந்து உருவாகும் உப்பும் கலந்த கலவை. (எ.கா) அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸையும் அம்மோனியம் குளோரைடும் கலந்த கலவை. இவ்வகைத் தாங்கல் கரைசல் காரத் தாங்கல் கரைசல் எனப்படும்.

தாங்கல் செயல்

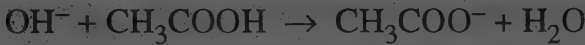
சிறிதளவு அமிலம் அல்லது காரம் சேர்க்கப்பட்ட பின்னரும், ஒரு கரைசலின் pH மதிப்பு மாறாமல் இருக்கக் காரணமாக அமையும் வினைகளுக்கு தாங்கல் செயல் என்று பெயர்.

1. அசிட்டிக் அமிலம் மற்றும் சோடியம் அசிட்டேட் கலவையின் தாங்கல் செயலைக் கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம். வீரியம் குறைந்த அசிட்டிக் அமிலம் பகுதியளவே பிரிகையுறுகிறது. சோடியம் அசிட்டேட் வலிவுமிகு மின்பகுளியாதலால், முற்றிலும் அயனியாகிறது. எனவே கலவையில் அசிட்டிக் அமில மூலக்கூறுகளுடன், அசிட்டேட் அயனிகளும் சோடியம் அயனிகளும் உள்ளன. கலவையில் சிறிதளவு அமிலம் சேர்த்தால், அமிலத்திலுள்ள H^+ அயனிகள், அசிட்டேட் அயனிகளுடன் இணைந்து அசிட்டிக் அமில மூலக்கூறுகளைத் தரும்.



H^+ அயனிகள் நீக்கப்பட்டு விடுவதால், pH மதிப்பு மாறுவதில்லை.

கலவையில் சிறிது காரம் சேர்க்கப்படும்போது, அதிலிருந்து பெறப்படும் OH^- அயனிகள், அசிட்டிக் அமில மூலக்கூறுகளால் நடுநிலையாக்கப்பட்டு, பிரிகையடையாத நீர் மூலக்கூறுகளைத் தரும். எனவே pH மதிப்பு மாறுவதில்லை.



2. அம்மோனியம் ஹைடிராக்சைடும் அம்மோனியம் குளோரைடும் கொண்ட கலவையின் தாங்கல் செயலைப் பின்வருமாறு விளக்கலாம். வீரியம் குறைந்த காரமான அம்மோனியம் ஹைடிராக்சைடு பகுதியளவே அயனியாகிறது. மிகையளவு மின்பகுளியான அம்மோனியம் குளோரைடு முற்றிலும் பிரிகையடைகிறது. எனவே கலவையில் பிரிகையுறாத அம்மோனியம் ஹைடிராக்சைடு மூலக்கூறுகளுடன், அம்மோனியம் மற்றும் குளோரைடு அயனிகள் உள்ளன.

சிறிதளவு காரம் இக்கலவையில் சேர்க்கப்படும்போது, அதிலிருந்து பெறப்படும் OH^- அயனிகள், அம்மோனியம் அயனிகளுடன் இணைந்து வலிவுகுறை மின்பகுளியான அம்மோனியம் ஹைடிராக்சைடைத் தருகின்றன.



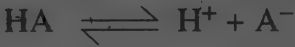
எனவே pH மாறுவதில்லை.

சிறிதளவு அமிலத்தை இக்கலவையில் சேர்த்தால், அமிலத்தின் H^+ அயனிகள் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடால் நடுநிலையாக்கப்பட்டு, பிரிகையடையாத நீர் மூலக்கூறுகளைத் தருகின்றன. எனவே pH மதிப்பில் மாற்றமேதுமில்லை.

தாங்கல் கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடல்

ஹென்டர்சன் சமன்பாடு

வீரியம் குறைந்த ஓர் அமிலம் HA மற்றும் எளிதில் அயனியாகும் அதன் உப்பு NaA ஆகியவை அடங்கிய தாங்கல் கரைசலில், அமிலம் கீழ்க்காணுமாறு பிரிகையடைகிறது.



இச்சமநிலைக்கு நிறைதாக்க விதியைப் பயன்படுத்தினால்,

$$\text{சமநிலைமாறிலி } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_a - அமிலத்தின் பிரிகைமாறிலி என அழைக்கப்படுகிறது.

$$\therefore [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

மென்பகுளியான HA - உடன், வன்பகுளியான NaA உள்ளதால், A^- அயனி பொதுஅயனியாகச் செயல்படுகிறது.

பொது அயனி விளைவின் காரணமாக, அமிலத்தின் பிரிகை மேலும் குறைகிறது. எனவே $[HA]$ என்ற சமநிலையிலுள்ள பிரிகையுறாத அமிலத்தின் செறிவு, அமிலத்தின் ஆரம்பச் செறிவாகவே எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது.

கலவையிலுள்ள A^- அயனிகள் பெரும்பாலும் உப்பின் பிரிகையிலிருந்து பெறப்பட்டவையே, எனவே $[A^-]$ செறிவு, உப்பின் ஆரம்பச் செறிவாகக் கொள்ளப்படுகிறது.

$$[H^+] = K_a \frac{[அமிலம்]}{[உப்பு]}$$

இச் சமன்பாட்டின் மடக்கை எடுத்து, அதன் எதிர்க்குறியிட்டால்,

$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[உப்பு]}{[அமிலம்]}$$

ஆனால் வரையறையின்படி,

$$-\log [H^+] = pH$$

$$-\log K_a = pK_a$$

$$\therefore pH = pK_a + \log \frac{[உப்பு]}{[அமிலம்]}$$

இதுவே ஹென்டர்சன் சமன்பாடு.

இதே போன்று, வீரியம் குறைந்த காரம் BOH ம் எளிதில் அயனியாகும். அதன் உப்பு BA - ம் அடங்கிய தாங்கல்

கரைசலுக்கான சமன்பாட்டைத் தருவிக்கலாம். வீரியம் குறைந்த காரத்தின் பிரிகைக்கான சமன்பாடு,



$$\text{காரத்தின் பிரிகை மாறிலி } K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]}$$

உப்பிலுள்ள B^+ அயனி ஏற்படுத்தும் பொது அயனி வினைவால் BOH^- ன் பிரிகையளவு மேலும் குறைக்கப்படுகிறது. எனவே பிரிகையுறாத காரத்தின் செறிவும், காரத்தின் ஆரம்பச் செறிவும் ஏறக்குறைய ஒன்றே. மேலும் கலவையிலுள்ள B^+ அயனிகள் பெரும்பாலும் உப்பிலிருந்து பெறப்பட்டவையே. எனவே B^+ ன் செறிவு, உப்பின் செறிவாகவே கருதப்படுகிறது.

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{காரம்}]}{[\text{உப்பு}]}$$

இச்சமன்பாட்டின் மடக்கை எடுத்து, எதிர்க்குறியிட்டால்,

$$-\log [\text{OH}^-] = -\log K_b + \log \frac{[\text{உப்பு}]}{[\text{காரம்}]}$$

ஆனால் வரையறையின்படி,

$$\log [\text{OH}^-] = \text{pOH}$$

$$-\log K_b = \text{p}K_b$$

$$\therefore \text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{உப்பு}]}{[\text{காரம்}]}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

என்ற தொடர்பிலிருந்து கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

தாங்கல் கரைசல்களின் முக்கியத்துவம்

1. தாங்கல் கரைசல்கள் மருத்துவத்திலும், உயிர் வேதியியலிலும் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. சான்றாக, கீழ்க்கண்டவற்றைக் குறிப்பிடலாம்.

அ. உடலில் சுரக்கும் திரவங்கள், பால், இரத்தம் ஆகியவை குறிப்பிட்ட pH மதிப்புடையவை. இரத்தத்தின் தாங்கல் தன்மைக்குக் காரணம், அதில் இருக்கும் கார்பானிக் அமிலமும், அதன் உப்பான சோடியம் பைகார்பனேட்டும் ஆகும். மனித இரத்தத்தின் pH 7.35 என்ற அளவில் நிலையாக உள்ளது.

ஆ. ஜீரணத்துக்குப் பயன்படும் பல என்ஸைம்களின் செயல்புரிதிறன் ஒரு குறிப்பிட்ட pH ல் மட்டுமே மிகுதியாக உள்ளது. சான்றாக, பெப்சின் என்ற என்ஸைமின் செயல்திறன் 1 - 2 க்கு இடைப்பட்ட pH ல் மிகுதியாக உள்ளது.

2. எல்லாத் தொழில் முறைகளிலும் pH பெரும்பங்கு வகிக்கிறது. பல தொழில்களின் வெற்றிக்குக் காரணமே, அவ்வமைப்புகளின் pH ஒழுங்குபடுத்தப்படுவதுதான், எடுத்துக் காட்டாக, கீழ்க்கண்டவற்றைக் குறிப்பிடலாம்.

அ. கரும்புச் சர்க்கரை தயாரிப்பு மற்றும் சுத்தப்படுத்துதல்

ஆ. தோல் பதனிடுதல்

இ. ஆல்கஹால் நொதித்தல்

ஈ. மின்முலாம் பூசுதல்

உ. உணவுப் பொருட்களையும் பானங்களையும் பதப்படுத்துதல்.

3. ஆய்வகங்களில் திட்ட pH கரைசல்கள் தயாரிக்கவும், கரைசல்களின் pH மதிப்புகளை நிர்ணயிக்கவும் உதவுகின்றன.

4. வோளண்மைத் துறையிலும் இவற்றின் பங்கு இன்றியமையாதது. மண்ணிலுள்ள கார்பனேட், பைகார்பனேட், பாஸ்பேட் ஆகியவையும், நுண்ணுயிர்களால் மண்ணில் உண்டாக்கப்படும் வீரியம் குறைந்த கரிம அமிலங்களும் தாங்கல் கரைசல்களாகச் செயல்படுகின்றன. இவை இன்றேல் மண்ணில் pH மாறுபட்டு, தாவர வளர்ச்சி தடைப்படும்.

[மாதிரிக் கணக்கு 14, 15]

உப்புக்களின் நீராற்பகுப்பு

நீர்க்கரைசலில் உள்ள ஓர் உப்பின் நேர்மின் அயனிகளும் எதிர்மின் அயனிகளும், நீரிலுள்ள H^+ மற்றும் OH^- அயனிகளுடன் வினைப்பட்டு, அமிலத்தன்மை அல்லது காரத்தன்மை கொண்ட அல்லது நடுநிலையான கரைசலை உண்டாக்கும் செயல் நீராற்பகுப்பு எனப்படும்.

நீர் ஒரு வலிவுகுறை மின்பகுளி. இது பின்வருமாறு குறைந்த அளவில் அயனியாகிறது.



நீரில் H^+ அயனிகளின் செறிவும், OH^- அயனிகளின் செறிவும் சமம். எனவே நீர் நடுநிலையாக உள்ளது.

உப்பு ஒன்றினை நீரில் கரைக்கும்போது, அது நேர்மின் அயனிகளையும், எதிர்மின் அயனிகளையும் தருகிறது. சில உப்புக்களின் கரைசலில் உள்ள எதிர்மின் அயனிகள், நீரிலிருந்து பெறப்படும் H^+ அயனிகளுடன் வினைப்படுவதால், கரைசலில் H^+ அயனிகளின் செறிவு குறைகிறது. ஆனால் நீரின் அயனிப் பெருக்கம் ஒரு மாற்றிலியாகையால், நீர் மேலும் பிரிகையடைந்து, OH^- அயனியின் செறிவு அதிகரிக்கிறது. எனவே கரைசல் காரத்தன்மை பெறுகிறது.

மற்றும் சில உப்புக் கரைசல்களில் உள்ள நேர்மின் அயனிகள் நீரிலிருந்து பெறப்படும் OH^- அயனிகளுடன் வினைப்படுவதால், கரைசலில் OH^- அயனிச் செறிவு குறைகிறது. நீரின் அயனிப் பெருக்கம் மாற்றிலியாக இருக்கும் பொருட்டு, மேலும் நீர் பிரிகையடைகிறது. H^+ அயனியின் செறிவு அதிகரிக்கிறது. கரைசல் அமிலத்தன்மை அடைகிறது.

உப்பிலிருந்து பெறப்படும் நேர்மின் மற்றும் எதிர்மின் அயனிகளுக்கும் நீருக்கும் இடையே நடைபெறும். இத்தகைய இடையீடே நீராற்பகுப்பு எனப்படும். இது அமிலத்துக்கும் காரத்துக்கும் இடையே நடைபெறும் நடுநிலையாக்கல் வினைக்கு நேர்மாறானது.

நீராற்பகுக்கப்படுதலைக் கருத்தில் கொண்டு, உப்புக்களில் நான்கு வகைகளை அடையாளம் காணலாம். அவை வருமாறு.

1. வீரியம்மிக்க அமிலம், வீரியம்மிக்க காரம் விளைவித்த உப்பு.

(எ.கா) KCl , $NaNO_3$

2. வீரியம்குறைந்த அமிலம், வீரியம்மிக்க காரம் விளைவித்த உப்பு

(எ.கா) CH_3COONa , KCN

3. வீரியம்மிக்க அமிலம், வீரியம்குறைந்த காரம் விளைவித்த உப்பு

(எ.கா) NH_4Cl , அனிலின் ஹைட்ரோகுளோரைடு

4. வீரியம்குறைந்த அமிலம், வீரியம்குறைந்த காரம் விளைவித்த உப்பு

(எ.கா) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

1. வீரியம்மிக்க அமிலம், வீரியம்மிக்க காரத்துடன் தரும் உப்பின் நீராற்பகுப்பு

எ.கா. சோடியம் குளோரைடு.

இது நீர்க்கரைசலில் Na^+ மற்றும் Cl^- அயனிகளாக நிலவுகிறது. இந்த அயனிகள் நீருடன் வினைபுரிவதாயிருப்பின் கிடைக்கும் விளைபொருட்கள் NaOH ம் HCl ம் ஆகும். இவையிரண்டும் வலிவுமிகு மின்பகுளிகள், முற்றிலும் அயனியாகின்றன.



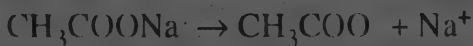
இவ்வாறு விளைபொருட்கள் அனைத்தும் அயனிகளாகவே உள்ளதால், நிகரவினை ஏதுமில்லை. அதாவது இவ்வுப்புக்கள் நீராற்பகுக்கப்படுவதில்லை. H^+ மற்றும் OH^- அயனிச் செறிவுகளில் மாற்றமில்லை. எனவே கரைசல் நடுநிலையானது.

2. வீரியம்குறைந்த அமிலம், வீரியம்மிக்க காரத்துடன் தரும் உப்பின் நீராற்பகுப்பு

எ.கா சோடியம் அசிட்டேட் உப்பு

இது நீர்க்கரைசலில் பிரிகையடைந்து உண்டான அசிட்டேட்

அயனிகள் நீரிலிருந்து பெறப்படும் OH^- அயனிகளுடன் இணைந்து, குறையளவு பிரிகையடையும் அசிட்டிக் அமிலத்தைத் தருகின்றன.



எனவே கரைசலில் H^+ அயனிச் செறிவு குறைகிறது. நீரின் அயனிப் பெருக்கம் ஒரு மாறிலியாதலால், OH^- அயனிச் செறிவு அதிகரிக்கிறது. மிகுதியான OH^- அயனிகளால், கரைசல் காரத்தன்மை பெறுகிறது.

நீராற்பகுப்பு மாறிலி

சோடியம் அசிட்டேட் நீராற்பகுப்பு அடையும்போது, அசிட்டேட் அயனி மட்டுமே நீருடன் வினைப்பட்டு, குறையளவு பிரிகையடையும் அசிட்டிக் அமிலத்தைத் தருகிறது. எனவே நீராற்பகுப்பு வினையைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.



இச்சமநிலைக்கு நிறைதாக்க விதியைப் பயன்படுத்தினால்,

$$\text{சமநிலைமாறிலி } K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

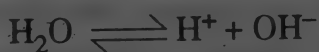
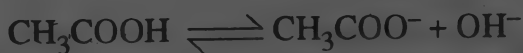
$[\text{H}_2\text{O}]$ ன் மதிப்பு கிட்டத்தட்ட மாறாதது. இதனைச் சமநிலை மாறிலி K_a ன் இணைத்து, புதிய மாறிலியான K_b ஐ பெறலாம்.

K_b நீராற்பகுப்பு மாறிலி எனப்படும்.

$$K_b = \frac{|\text{அமிலம்}| |\text{காரம்}|}{|\text{நீராற்பகுக்கப்பா ராத உப்பு}|}$$

K_h , K_a , K_w , இவற்றிற்கிடையே, உள்ள தொடர்பு

நீராற்பகுப்பு வினை சமநிலை அடைகையில், கீழ்க்கண்ட சமநிலைகளும் உடன் பெறப்படும்.



வீரியம் குறைந்த அமிலமான அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

நீரின் அயனிப்பெருக்கம் $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$. இவ்விரு தொடர்புகளிலும் இருந்து,

$$\begin{aligned} \frac{K_w}{K_a} &= \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} \\ &= \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_h \end{aligned}$$

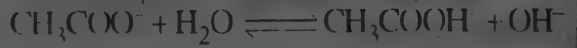
$$\therefore K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

நீராற்பகுப்பு மாறிலியான K_h , வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியான K_a - உடன் எதிர்விகிதத் தொடர்பு கொண்டுள்ளது. எனவே அமிலத்தின் வலிவு குறையக்குறைய, உப்பின் K_h மதிப்பு கூடுகிறது.

நீராற்பகுப்பு வீதம்

நீராற்பகுப்பு வினை சமநிலை அடையும் போது, உப்பின் மொத்த அளவில் நீராற்பகுக்கப்பட்டுள்ள உப்பின் பின்னமானது நீராற்பகுப்பு வீதம் எனப்படும்.

சோடியம் அசிடேட் உப்பின் ஆரம்பச் செறிவு C மோல்கள்/லிட்டர் எனவும், நீராற்பகுப்பு வீதம் x எனவும் கொள்வோம். அதாவது x மோல்/லிட்டர் நீராற்பகுப்புக்கு உள்ளாகிறது.



ஆரம்பநிலைச் செறிவு C $()$ $()$

சமநிலையில் செறிவு $C(1-x)$ Cx Cx

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_h = \frac{Cx \times Cx}{C(1-x)} = \frac{Cx^2}{1-x}$$

x ன் மதிப்பு மிகச் சிறிதாயிருப்பின், $1-x \approx 1$

$$K_h = Cx^2$$

$$x^2 = \frac{K_h}{C}$$

$$x = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$$

ஆனால் $K_h = \frac{K_w}{K_a}$

$\therefore x = \sqrt{\frac{K_w}{K_a C}}$

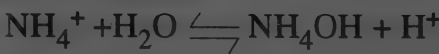
இச்சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின் K_a மதிப்பு தெரியுமாயின், எந்தக் குறிப்பிட்ட செறிவிலும், உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிடலாம்.

அமிலத்தின் K_a மதிப்பு குறையும்போது, அதாவது அமிலத்தின் வலிவு குறையும்போது, உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதம் x கூடுகிறது. வெப்பநிலையுடன் K_w மதிப்பு அதிகரிப்பதால், x மதிப்பும் அதிகரிக்கிறது. மேலும் கரைசலை நீர்த்தால், x மதிப்பு அதிகரிக்கிறது.

3. வீரியம்மிக்க அமிலம், வீரியம் குறைந்த காரத்துடன் தரும் உப்புக்களின் நீராற்பகுப்பு

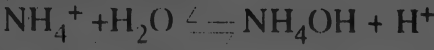
எ.கா. அமோனியம் குளோரைடு

இவ்வுப்பு, முற்றிலும் சிதைவடைந்து, அம்மோனியம் மற்றும் குளோரைடு அயனிகளைத் தருகிறது. Cl^- அயனி நீராற்பகுப்புக்கு உள்ளாவதில்லை. அம்மோனியம் அயனி நீரிலிருந்து பெறப்படும் OH^- அயனிகளுடன் வினைப்பட்டு, குறையளவு அயனியாகும். அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு மூலக்கூறைத் தருகிறது.



கரைசலில் OH^- அயனிச்செறிவு குறைந்து, H^+ அயனிச்செறிவு மிகுவதால், கரைசல் அமிலத்தன்மை பெறுகிறது.

நீராற்பகுப்பு மாறிலி



இச்சமநிலைக்கு நிறைதாக்க விதியைப் பயன்படுத்தினால்,

$$\text{சமநிலை மாறிலி } K = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] [\text{H}_2\text{O}]}$$

$[\text{H}_2\text{O}]$ ன் மதிப்பு கிட்டத்தட்ட மாறாதது. இதனைச் சமநிலை மாறிலியான K - உடன் இணைத்துப் புதிய மாறிலியான K_b ஐ பெறலாம்.

$$K_b = K [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{காரம்}] [\text{அமிலம்}]}{[\text{நீராற்பகுப்படையாத உப்பு}]}$$

K_b - உப்பின் நீராற்பகுப்பு மாறிலி ஆகும்.

K_b , K_a , K_w , இவற்றிற்கிடையே, உள்ள தொடர்பு

நீராற்பகுப்பு வினை சமநிலை அடையும்போது, கரைசலில் பெறப்படும் பிற சமநிலைகள் வருமாறு :



வீரியம் குறைந்த காரமான NH_4OH ன் பிரிகை மாறிலி

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

நீரின் அயனிப்பெருக்கம் $K_w = [H^+] [OH^-]$

இவ்விரு தொடர்புகளிலும் இருந்து,

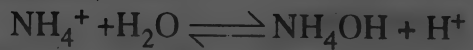
$$\begin{aligned} \frac{K_w}{K_b} &= \frac{[H^+] [OH^-] [NH_4OH]}{[NH_4^+] [OH^-]} \\ &= \frac{[H^+] [NH_4OH]}{[NH_4^+]} = K_h \end{aligned}$$

$$\therefore K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

நீராற்பகுப்பு மாறிலி, K_b யுடன் எதிர்விதித் தொடர்பு கொண்டுள்ளதால், காரத்தின் வலிவு குறையக் குறைய, நீராற்பகுப்பு மாறிலி K_h அதிகரிக்கிறது.

நீராற்பகுப்பு வீதம் X

உப்பின் ஆரம்பநிலைச் செறிவு C மோல்கள் / லிட்டர் எனவும், அதன் நீராற்பகுப்பு வீதம் X எனவும் கொள்வோம்.



ஆரம்பநிலைச் செறிவு

C

O

O

சமநிலையில் செறிவு

C (1 - x)

Cx

Cx

$$K_h = \frac{[NH_4OH] [H^+]}{[NH_4^+]}$$

$$K_h = \frac{C_x \times C_x}{C(1-x)} = \frac{Cx^2}{1-x}$$

x ன் மதிப்பு மிகச் சிறிதாயிருப்பின், $1-x \approx 1$

$$\therefore K_h = Cx^2$$

$$x^2 = \frac{K_h}{C}$$

$$x = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$$

$$\text{ஆனால் } K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

$$\therefore x = \sqrt{\frac{K_w}{K_b C}}$$

காரத்தின் வலிவு குறையும்போது, உப்பின் நீராற் பகுப்பு வீதம் அதிகரிக்கிறது. வெப்பநிலை கூடும்போது, K_w அதிகரிப்பதால், x -ன் மதிப்பும் கூடுகிறது. மேலும் கரைசல் நீர்க்கப்பட்டு, C -ன் மதிப்பு குறைந்தாலும், நீராற்பகுப்பு வீதம் அதிகரிக்கிறது.

4. வீரியம் குறைந்த அமிலம், வீரியம் குறைந்த காரத்துடன் தரும் உப்பின் நீராற்பகுப்பு

எ.கா. அம்மோனியம் அசிட்டேட் :

இவ்வுப்பு கிட்டத்தட்ட முழுமையாகச் சிதைவடைந்து, அம்மோனியம் மற்றும் அசிட்டேட் அயனிகளைத் தருகிறது.

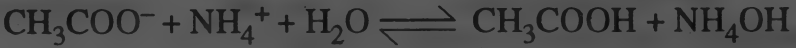


இவ்விரு அயனிகளுமே நீராற்பகுப்புக்கு உள்ளாகின்றன. அசிட்டேட் அயனிகள் நீரிலுள்ள H^+ அயனிகளுடன் இணைந்து, குறையளவு பிரிகையடையும் அசிட்டிக் அமில மூலக்கூறுகளைத் தருகின்றன. அம்மோனியம் அயனிகள் நீரிலுள்ள OH^- அயனிகளுடன் சேர்ந்து, குறையளவு பிரிகையடையும் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு மூலக்கூறுகளை உருவாக்குகின்றன.



H^+ , OH^- ஆகிய இரு அயனிகளுமே கரைசலிலிருந்து நீக்கப்படுகின்றன. இவை சமமானமான அளவுகளில் நீக்கப்படுமானால் கரைசல் நடுநிலையாயிருக்கும்.

நீராற்பகுப்பு மாறிலி



நிறைதாக்க விதியை மேற்கண்ட சமநிலைக்குப் பயன்படுத்தினால்,

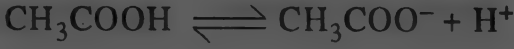
$$\text{சமநிலைமாறிலி } K = \frac{[CH_3COOH] [NH_4OH]}{[CH_3COO^-] [NH_4^+]}$$

$[H_2O]$ ஏறக்குறைய மாறாத மதிப்புடையது. இதனைச் சமநிலைமாறிலியுடன் இணைத்துப் புதிய மாறிலியான K_h அதாவது நீராற்பகுப்பு மாறிலி பெறப்படுகிறது.

$$K_h = K [H_2O] = \frac{[CH_3COOH] [NH_4OH]}{[CH_3COO^-] [NH_4^+]}$$

K_b, K_w, K_a, K_b , இவற்றிற்கிடையே, உள்ள தொடர்பு

நீராற்பகுப்புவினை சமநிலை அடையும்போது, கரைசலில் பெறப்படும் மற்ற சமநிலைகள் வருமாறு



வீரியம் குறைந்த அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகைமாறிலி,

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

வீரியம்குறைந்த காரமான அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடின் பிரிகை மாறிலி,

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

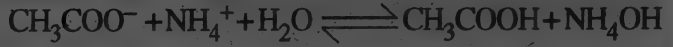
நீரின் அயனிப்பெருக்கம் $K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$

$$\begin{aligned} \frac{K_w}{K_a K_b} &= \frac{[\text{H}^+] [\text{OH}^-] [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]} \\ &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{NH}_4^+]} = K_h \end{aligned}$$

$$\therefore K_b = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

நீராற்பகுப்பு வீதம்

உப்பின் ஆரம்பநிலைச் செறிவு C மோலகள் / லிட்டர் எனவும், அதன் நீராற்பகுப்பு வீதம் x எனவும் கொள்வோம்.



ஆரம்பநிலைச் செறிவு C C O O
சமநிலையில் செறிவு C(1-x) C(1-x) Cx Cx

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}$$

$$K_b = \frac{Cx \times Cx}{C(1-x) \times C(1-x)}$$

$$K_b = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

x ன் மதிப்பு மிகச் சிறிதாயிருப்பின், $1-x \approx 1$

$$\therefore K_b = x^2$$

$$x = \sqrt{K_b}$$

$$x = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$$



அமிலம் மற்றும் சூரத்தின் வலிவு குறையக் குறைய, உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதம் அதிகரிக்கிறது. மேலும், வெப்பநிலை கூடும்போது K_w அதிகரிப்பதால், நீராற்பகுப்பு வீதமும் அதிகரிக்கிறது. இவ்வகை உப்பின் K_b மதிப்பு கரைசலின் செறிவைச் சார்ந்தது அல்ல என்பதையும் மேற்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து அறியலாம்.

நீராற்பகுப்பு வீதத்தை நிர்ணயிப்பதற்கான முறைகள்

1. மறைமுக முறை

ஓர் உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதம், நீரின் அயனிப்பெருக்கம், வீரியம் குறைந்த அமிலம் அல்லது வீரியம் குறைந்த காரம் இவற்றின் பிரிகைமாறிலி ஆகியவற்றுக்கிடையே உள்ள தொடர்புகள் வருமாறு:

$$\left. \begin{array}{l} \text{வீரியம்மிக்க அமிலம், வீரியம்} \\ \text{குறைந்தகாரம் தரும் உப்பிற்கு} \end{array} \right\} x = \sqrt{\frac{K_w}{K_b C}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{வீரியம்குறைந்த அமிலம், வீரியம்} \\ \text{மிக்க காரம் தரும் உப்பிற்கு} \end{array} \right\} x = \sqrt{\frac{K_w}{K_a C}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{வீரியம்குறைந்த அமிலம், வீரியம்} \\ \text{குறைந்த காரம் தரும் உப்பிற்கு} \end{array} \right\} x = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$$

K_w - நீரின் அயனிப் பெருக்கம்

C - கரைசலின் செறிவு

K_a, K_b - முறையே வீரியம் குறைந்த அமிலம், வீரியம் குறைந்த காரம் ஆகியவற்றின் பிரிகை மாறிலிகள்

x - உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதம்

K_a அல்லது K_b அல்லது இரண்டின் மதிப்பும் அறியப்படின், குறிப்பிட்ட செறிவுள்ள உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிட முடியும்.

$\lambda^{\circ}_{\text{HCl}} = \lambda^{\circ}_{\text{H}^+} + \lambda^{\circ}_{\text{Cl}^-}$ என்ற சமன்பாட்டின் மூலம்,
 $\lambda^{\circ}_{\text{HCl}}$ - ஐ கணக்கிடலாம்.

$$\therefore x = \frac{\lambda - \lambda_c}{\lambda^{\circ}_{\text{HCl}} - \lambda_c}$$

எனவே நீராற்பகுப்பு வீதத்தை நிர்ணயிப்பதற்கு நாம் செய்ய வேண்டியது கரைசலின் சமானஎடை கடத்துதிறனை, அதிகஅளவு அம்மோனியம் ஹைடிராக்ஸைடு சேர்ப்பதற்கு முன்னும், சேர்த்த பின்னும் அளவிடுதல் மட்டுமே.

3. உறைநிலைத் தாழ்வு முறை

உறைநிலைத்தாழ்வு ஒரு தொகை சார்பண்பு. கரைசலில் உள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கையைச் சார்ந்தது. ஒரு மோல் சோடியம் அசிட்டேட் உப்பு, கரைசலில் நீராற்பகுக்கப்படும் போது, சமநிலையில் உள்ள மோல்கள் மற்றும் கிராம் அயனிகளின் எண்ணிக்கையைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.



x - உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதம்

$$\begin{aligned} \text{மொத்த துகள்களின் எண்ணிக்கை} &= (1-x) + (1-x) + x + x + x \\ &= 2 + x \end{aligned}$$

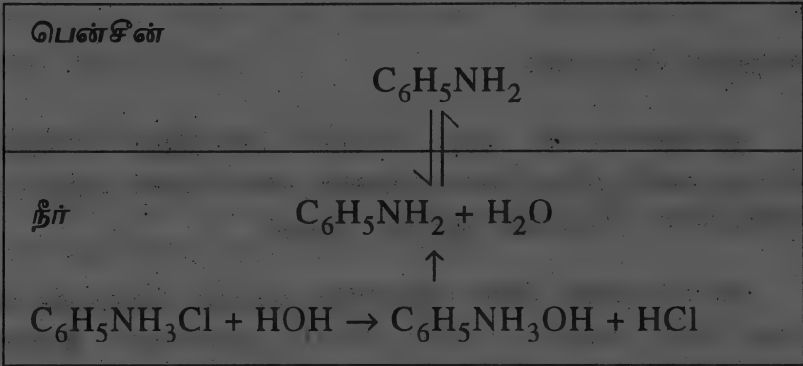
$$\frac{\text{சோதனை மூலம் கண்டறியப்பட்ட உறைநிலைத் தாழ்வு}}{\text{கணக்கிடப்பட்ட உறைநிலைத்தாழ்வு}} = \frac{2+x}{2}$$

குறிப்பிட்ட செறிவுள்ள உப்புக் கரைசலின் உறைநிலைத் தாழ்வைக் கண்டறிந்து, அதிலிருந்து x என்ற நீராற்பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிடலாம்.

4. பங்கீட்டு முறை

நீராற்பகுப்பின் விளைபொருளான அமிலம் அல்லது காரம், நீருடன் கலவாத ஒரு கரைப்பானிலும் கரையுமானால், பங்கீட்டு விதியைப் பயன்படுத்தி, நீராற்பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிடலாம்.

சான்றாக, அனிலின் ஹைட்ரோகுளோரைடு உப்பை நீராற்பகுத்தால், நீரிலும் பென்சீனிலும் கரையக்கூடிய அனிலின் என்ற காரமும், நீரில் மட்டுமே கரையும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமும் கிடைக்கின்றன.



பென்சீன் அடுக்கிலுள்ள அனிலீன் செறிவை சோதனை மூலம் அறியலாம். நீருக்கும் பென்சீனுக்கும் இடையே, அனிலீனின் பங்கீட்டு குணகத்தைப் பயன்படுத்தி, நீர் அடுக்கிலுள்ள அனிலீன் செறிவைக் கணக்கிடலாம்.

அனிலீனும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமும் சம அளவில் பெறப்படுவதால், விளைபொருளான HCl - ன் அளவானது நீரிலுள்ள அனிலீன் அளவும், பென்சீனிலுள்ள அனிலீன் அளவும் சேர்ந்த கூட்டுத் தொகையாகும். உப்பின் ஆரம்பநிலைச் செறிவிலிருந்து, HCl - ன் செறிவைக் கழித்தால், நீராற்பகுக்கப்படாத உப்பின் செறிவு கிடைக்கும்.

$$K_h = \frac{[\text{தனித்த அமிலம்}] [\text{தனித்த காரம்}]}{[\text{நீராற்பகுப்படையாத உப்பு}]}$$

$$K_h = \frac{\text{HCl ன் செறிவு} \times \text{நீரிலுள்ள அனிலீன் செறிவு}}{\text{நீராற்பகுப்படையாத உப்பின் செறிவு}}$$

நீராற்பகுப்பு மாறிலி K_h ன் மதிப்பிலிருந்து, x - என்ற நீராற்பகுப்பு வீதத்தைக் கீழ்வரும் சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

$$x = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$$

[மாதிரிக் கணக்குகள் 16,17,18]

கரைதிறன் பெருக்கம்

அரிதிற்கரையும் ஒரு உப்பின் கரைதிறன் பெருக்கம் என்பது, அதன் பூரிதக் கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் அதிகபட்சச் செறிவுகளின் பெருக்குத் தொகை ஆகும்.

பல உப்புக்கள் நீரில் சிறிதளவே கரையும் இயல்புடையன. (எ.கா) AgCl , BaSO_4 , CaCO_3 , PbSO_4 முதலியன. இவ்வகை உப்புக்களில் ஒன்றை நீரிலிட்டுக் கலக்கினால், உப்பின் பூரிதக் கரைசல் கிடைக்கும். இக்கரைசலில் உப்பின் அயனிகள் நிலவும். இடப்படும் அதிகப்படியான உப்பு கரையாது அடியில் தங்கும். இப்போது உப்பு கரைந்ததால் தோன்றிய அயனிகளுக்கும் கரையாது திண்மநிலையிலுள்ள உப்பிற்கும் இடையே ஒரு சமநிலை உள்ளது. சான்றாக, வெள்ளி குளோரைடின் பூரிதக் கரைசலில் பின்வரும் சமநிலை உள்ளது.



நிறைதாக்கவிதியை இச்சமநிலைக்குப் பயன்படுத்தினால்,

$$\text{சமநிலைமாறிலி, } K = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$$

a - வினைத்திறன்

திண்மத்தின் வினைத்திறன் 1. எனவே மேற்கண்ட சமன்பாட்டைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K_{SP} = a_{Ag^+} a_{Cl^-}$$

K_{SP} - வெள்ளி குளோரைடின் கரைதிறன் பெருக்கம் எனப்படும். குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் இது ஒரு மாறிலி ஆகும்.

அரிதிற்கரையும் உப்புக்களின் கரைசலில் அயனிச்செறிவுகள் மிகவும் குறைவாயிருப்பதால், அயனிகளின் வினைத்திறன் மதிப்புகள் அவற்றின் செறிவுகளுக்குச் சமம் என்று கொள்ளலாம்.

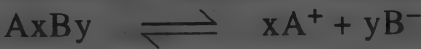
$$\text{எனவே } K_{SP} = [Ag^+] [Cl^-]$$

இதேபோன்று, $PbCl_2$ ன் கரைதிறன் பெருக்கம் கீழ்க்காணுமாறு வருவிக்கப்படுகிறது.



$$K_{SP} = [Pb^{+2}] [Cl^-]^2$$

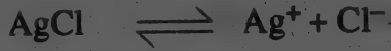
பொதுவாக, ஒரு உப்பின் பூரிதக் கரைசலில் கரைதிறன் பெருக்கத்தைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.



$$K_{SP} = [A^+]^x \times [B^-]^y$$

கரைதினுக்கும் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்கும் உள்ள தொடர்பு

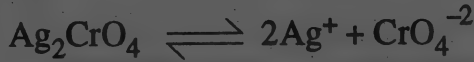
1. வெள்ளி குளோரைடின் கரைதிறன் S மோல் / லிட்டர் என்போம். கரைந்த உப்பு முழுமையாகப் பிரிகையுற்றது எனக் கொண்டால்,



$$K_{SP} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = S \times S = S^2$$

$$S = \sqrt{K_{SP}}$$

2. வெள்ளி குரோமேட்டின் பூரிதக் கரைசலில் நிலவும் சமநிலையாவது,



$$K_{SP} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{-2}]$$

வெள்ளி குரோமேட்டின் கரைதிறன் S மோல் / லிட்டர் என்போம்.

$$K_{SP} = [2S]^2 \times S = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{SP}}{4}}$$

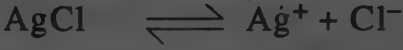
மாதிரிக் கணக்குகள்

1. 25°C வெப்பநிலையில், வெள்ளி குளோரைடின் கரைதிறன் 0.00179 கிராம் / லிட்டர் அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கணக்கிடவும்.

வெள்ளி குளோரைடின் கரைதிறன் = 0.00179 கி / லிட்டர்

$$= \frac{0.00179}{143.5} = 0.0000125 \text{ மோல் / லிட்டர்}$$

கரைந்த உப்பு முற்றிலும் அயனியாவதாகக் கருதப்படுவதால்,



$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 0.0000125 \text{ மோல் / லிட்டர்}$$

$$K_{\text{SP}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (0.0000125)^2$$

$$\text{வெள்ளி குளோரைடின் கரைதிறன் பெருக்கம்} = 1.56 \times 10^{-10}$$

2. 25°C வெப்பநிலையில் மக்னீசியம் ஹைட்ராக்ஸைடின் கரைதிறன் பெருக்கம் 1.4×10^{-11} அதன் கரைதிறனைக் காண்க.

மக்னீசியம் ஹைட்ராக்ஸைடின் கரைதிறனுக்கான சமநிலை



$$K_{\text{SP}} = [\text{Mg}^{+2}] \times [\text{OH}^-]^2$$

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - ன் கரைதிறன் S மோல்/லிட்டர் எனக் கொள்வோம்.

$$K_{\text{SP}} = S \times [2S]^2 = 4S^3$$

$$4S^3 = 1.4 \times 10^{-11}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{1.4 \times 10^{-11}}{4}}$$

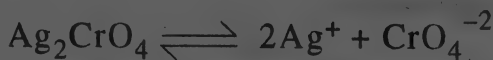
$$S = 1.5 \times 10^{-4} \text{ மோல் / லிட்டர்}$$

$$\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{ன் கரைதிறன்} = 1.5 \times 10^{-4} \times 58$$

$$= 0.0087 \text{ கிராம் / லிட்டர்}$$

அயனிப் பெருக்கமும் கரைதிறன் பெருக்கமும்

நீரில் இடப்பட்ட உப்பு அயனிகளாகப் பிரிகையடைகிறது.



இதனால் தோன்றும் அயனிச் செறிவுகளின் பெருக்கற்பலன் அயனிப் பெருக்கம் எனப்படும். இது கரைசலின் செறிவைப் பொறுத்தது. சான்றாக, ஒத்த பருமனளவுள்ள, 0.00002 M சில்வர் நைட்ரேட் கரைசலையும், 0.02 M பொட்டாசியம் குரோமேட் கரைசலையும் கலந்ததால் சில்வர் குரோமேட் தோன்றியது எனக் கொண்டால்,

$$\text{Ag}^+ \text{ அயனியின் செறிவு } [\text{Ag}^+] = \frac{0.00002}{2} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{CrO}_4^{-2} \text{ அயனியின் செறிவு } [\text{CrO}_4^{-2}] = \frac{0.02}{2} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\therefore \text{Ag}_2\text{CrO}_4 - \text{அயனிப் பெருக்கம்} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{-2}]$$

$$= [1 \times 10^{-5}]^2 \times [1 \times 10^{-2}]$$

$$= 1 \times 10^{-12}$$

சில்வர் குரோமேட் கரைசல் பூரிதக் கரைசலாயின், கிடைக்கும் அயனிப் பெருக்கமானது கரைதிறன் பெருக்கம் என அழைக்கப்படும்.

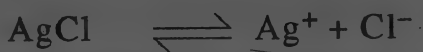
வெள்ளி குரோமேட்டின் கரைதிறன் பெருக்க மதிப்பு $K_{\text{sp}} = 1.9 \times 10^{-12}$. ஒருகரைசலில் உள்ள பொருளின் அயனிப் பெருக்கமானது, கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட மிகுதியாயின், பொருள் வீழ்படிவாகப் படையும். குறைவாயின், பொருள் கரைசலிலேயே தங்கும். சான்றாக, மேலே கண்ட

வெள்ளிகுரோமேட் கரைசலில், அயனிப்பெருக்கமான 1×10^{-12} , அதன் கரைதிறன் பெருக்கமான 1.9×10^{-12} ஐ விடக் குறைவு. எனவே வெள்ளி குரோமேட் வீழ்படிவாகாது.

கரைதிறன் பெருக்கக் கொள்கை

கரைசலிலுள்ள அயனிகள் எந்த மூலத்திலிருந்து பெறப்பட்டாலும், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் உப்பின் கரைதிறன் பெருக்கம் ஒரு மாறிலி என்பதே கரைதிறன் பெருக்கக் கொள்கையாகும்.

எடுத்துக்காட்டாக, வெள்ளி குளோரைடின் தெவிட்டிய கரைசலில், பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசல் சேர்க்கப்படின், அயனிச் செறிவு கூடுகிறது. ஆனால் $[Ag^+][Cl^-]$ என்ற பெருக்கற்பலன் மாறிலியாக இருக்க வேண்டுமாதலால், கீழ்வரும் சமநிலை இடப்படக்கம் நகர்கிறது.



அதாவது, Ag^+ அயனிகளும் Cl^- அயனிகளும் இணைந்து $AgCl$ என்ற திண்மத்தைத் தருகின்றன. (பொது அயனி விளைவு). இதன் விளைவாகக் கரைசலில் தற்போது நிலவும் Ag^+ மற்றும் Cl^- அயனிகளின் மாறிய செறிவுகளின் பெருக்குத் தொகையான K_{sp} ஒரு மாறிலியாகக் காணப்படுகிறது.

கரைதிறன் பெருக்கத்தின் பயன்பாடுகள்

1. கரைசலிலுள்ள பொருளின் அயனிப்பெருக்கம், அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட மிகுதியாயின், பொருள் வீழ்படிவாகும் என்ற உண்மையின் அடிப்படையில், ஒரு பொருள் வீழ்படிவாகுமா, ஆகாதா என்பதைக் கண்டறியலாம்.

சான்றாக, ஒரு லிட்டர் கடின நீரில், 0.01 மோல்

கால்சியம் குளோரைடு உள்ளது. இத்துடன் சம பருமனளவுள்ள 0.02M கந்தக அமிலத்தைச் சேர்த்தால், கால்சியம் சல்பேட் வீழ்படிவாகுமா என்பதைக் கணக்கிட்டு அறியலாம்.



$$K_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] = 2.4 \times 10^{-5}$$

$$\text{கலவையிலுள்ள } [\text{Ca}^{+2}] = \frac{0.01}{2} = 0.005 \text{ M}$$

$$\text{கலவையிலுள்ள } [\text{SO}_4^{-2}] = \frac{0.02}{2} = 0.01 \text{ M}$$

$$\text{CaSO}_4 - \text{ன் அயனிப் பெருக்கம்} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$= 0.005 \times 0.01$$

$$= 5 \times 10^{-5}$$

கால்சியம் சல்பேட்டின் அயனிப் பெருக்கம், அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட மிகுதியாயிருப்பதால், CaSO_4 வீழ்படிவாகும்.

2. கரையாத உப்பை வீழ்படிவாக்கல்

வெள்ளி குளோரைடு ஓர் அரிதிற்கரையும் உப்பு. இதனைப் பெரும்பாலும் கரையாத உப்பென்றே கூறிவிடலாம். வெள்ளி அயொடைடும் இதைப் போன்றதே. வெள்ளி குளோரைடின் பூரிதக் கரைசலில், பொட்டாசியம் அயொடைடு கரைசலைச் சேர்த்தால், வெள்ளி அயொடைடு வீழ்படிவாகுமா என்பதை அறிய, AgCl , AgI ஆகியவற்றின் கரைதிறன் பெருக்க மதிப்புகள் பயன்படுகின்றன.

$$K_{SP} \text{ AgCl} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1.56 \times 10^{-10}$$

$$K_{SP} \text{ AgI} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = 0.94 \times 10^{-16}$$

$$\frac{K_{SP} \text{ AgCl}}{K_{SP} \text{ AgI}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+] [\text{I}^-]} = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{I}^-]} = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{0.94 \times 10^{-16}}$$

$$= 1.66 \times 10^6$$

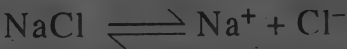
எனவே குளோரைடு அயனிச் செறிவு, அயொடைடு அயனிச் செறிவை விட 10^6 மடங்கு அதிகம். அதாவது அயொடைடு அயனிகள் கரைசலில் நிலவுவதில்லை. அவை முழுவதும் வெள்ளி அயொடைடு ஆக வீழ்ப்படிவாகும்.

பொதுவாக, குறைவான கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கொண்ட சேர்மங்கள் முதலில் வீழ்ப்படிவாகின்றன என்பது மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டிலிருந்து தெளிவாகிறது.

3. கரைந்த உப்புக்களை வீழ்ப்படிவாக்கல்

அ. சோடியம் குளோரைடைத் தூயதாக்கல்

இயற்கையில் கிடைக்கும் சாதாரண உப்பில் கால்சியம், மக்னீசியம் ஆகியவற்றின் குளோரைடு உப்புக்கள் கலந்துள்ளன. தூய்மையற்ற இவ்வுப்பின் தெவிட்டிய கரைசலைத் தயாரித்து, அதன் ஊடாக HCl வாயு செலுத்தப்படுகிறது.



$$K_{SP} = [\text{Na}^+] [\text{Cl}^-]$$

மேற்கண்ட சமநிலையில், HCl வாயு செலுத்தப்படுகையில், குளோரைடு அயனிச் செறிவு மிகும். எனவே NaCl ன் அயனிப் பெருக்கம், அதன் கரைதிறன் பெருக்க மதிப்பைவிட அதிகரிக்கிறது. தூய சோடியம் குளோரைடு வீழ்ப்படிவாகிறது. அசுத்தங்கள் கரைசலில் தங்கிவிடுகின்றன.

ஆ. சோப்பை வீழ்படிவாக்கல்

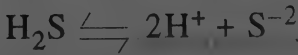
சோப்பு என்பது ஸ்டியரிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பாகும். சோப்பின் பூரிதக் கரைசலில், சோடியம் குளோரைடு உப்பு சேர்க்கப்படுகிறது. Na^+ அயனிச் செறிவு மிகுவதால், சோடியம் ஸ்டியரேட்டின் அயனிப் பெருக்கமான $[\text{Na}^+][\text{St}^-]$ என்பது அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை மிஞ்சுகிறது. சோப்பு வீழ்படிவாகிறது.

4. பண்பறி பகுப்பாய்வில் கரைதிறன் பெருக்கத்தின் பயன்

அ. இரண்டாம் தொகுதி மற்றும் நான்காம் தொகுதிக் கார மூலங்களின் சல்பைடுகளை வீழ்படிவாக்கல்

இரண்டாம் தொகுதி உலோக சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்க மதிப்புகள், நான்காம் தொகுதி உலோக சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்க மதிப்புகளை விட மிகக் குறைவு.

இரண்டாம் தொகுதியில், அமிலம் கலந்த கரைசலில், ஹைடிரஜன் சல்பைடு வாயு செலுத்தப்படுகிறது.



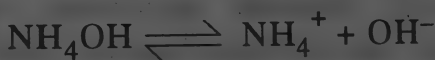
வீரியம் குறைந்த அமிலமான H_2S ன் பிரிகை ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்திலுள்ள பொது அயனியான H^+ ஆல் மேலும் குறைக்கப்படுகிறது. சல்பைடு அயனியின் செறிவு கட்டுப்படுத்தப்படுகிறது. ஆயினும் குறைந்த செறிவுள்ள இந்த S^{2-} அயனிகள், இரண்டாம் தொகுதி உலோக அயனிகளான Pb^{+2} , Hg^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Al^{+3} , Sb^{+3} ஆகியவற்றுடன் கூடி உண்டாகும் உலோக சல்பைடுகளின் அயனிப்பெருக்கற்பலன்கள், அவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கங்களைவிட அதிகமாக இருப்பதால், அவை வீழ்படிவாகின்றன. எஞ்சியவை கரைசலிலேயே தங்குகின்றன.

நான்காம் தொகுதியில், அம்மோனியம் ஹைடிராக்ஸைடு காரத்தின் முன்னிலையில் H_2S செலுத்தப்படுவதால், மிகையளவு அயனியாகும் $(NH_4)_2S$ உண்டாகிறது. இதன் பிரிகையால் தோன்றும் S^{2-} அயனிகளின் செறிவு மிகுதி. இவை நான்காம் தொகுதி உலோகங்களான Zn, Mn, Co, Ni ஆகியவற்றுடன் இணைந்து உருவாகும் உலோக சல்பைடுகளின் அயனிப்பெருக்கற்பலன், அவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கற்பலனையே மிஞ்சுகிறது. இதனால் நான்காம் தொகுதி உலோக சல்பைடுகள் வீழ்ப்படிவாகின்றன.

ஆ. மூன்றாம் தொகுதிக் காரமூலங்களை வீழ்ப்படிவாக்கல்

மூன்றாம் தொகுதிக் காரணியான அம்மோனியம் ஹைடிராக்ஸைடுடன் வினைபுரிந்து கரையாத ஹைடிராக்ஸைடுகளை உருவாக்கும் அயனிகள் $Fe^{+3}, Al^{+3}, Cr^{+3}, Zn^{+2}, Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Mg^{+2}$ ஆகியன. ஆனால், இவைகளில் முதல் மூன்று உலோக அயனிகளின் ஹைடிராக்ஸைடுகள் மட்டுமே மூன்றாம் தொகுதியில் வீழ்ப்படிவாகின்றன. எஞ்சியவை கரைசலிலேயே தங்குகின்றன. இதன் காரணத்தைப் பின்வருமாறு விளக்கலாம்.

குறையளவு பிரிகையடையும் அம்மோனியம் ஹைடிராக்ஸைடின் பிரிகை வீதம், மிகையளவு அயனியாகும். அம்மோனியம் குளோரைடின் முன்னிலையில், பொது அயனி வினைவின் காரணமாக, மேலும் குறைகிறது.



OH^- அயனிகளின் செறிவு குறைகிறது. குறைந்த செறிவுள்ள இந்த OH^- அயனிகள், உலோக அயனிகளுடன் வினைப்பட்டு உருவாகும். உலோக ஹைடிராக்ஸைடுகளில், $Fe(OH)_3, Al(OH)_3, Cr(OH)_3$ ஆகிய மூன்றின் அயனிப் பெருக்கங்கள்

மட்டுமே, அவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கங்களைவிட அதிகம். எனவே, அவை வீழ்ப்படிவாகின்றன.

மற்ற உலோக ஹைடிராக்ஸைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்க மதிப்புகள் கூடுதலானவை. அவற்றை மிஞ்சுமளவுக்கு, அயனிப் பெருக்கங்கள் இல்லாததால், அவை மூன்றாம் தொகுதியில் வீழ்ப்படிவாவதில்லை.

5. எடையறி பகுப்பாய்வில்

எடை தீர்மானிக்கப்பட வேண்டிய பொருள் கரையாத மற்றொரு பொருளாக மாற்றப்பட்டு, அவ்வீழ்ப்படிவின் எடை காணப்படுகிறது. இதற்காகச் சேர்க்கப்படும் வினைப்பொருள் வீழ்ப்படிவாக்கி எனப்படும். இது பெரும்பாலும் மிகுதியாகச் சேர்க்கப்படுகிறது. சான்றாக, பேரியத்தை, பேரியம் சல்பேட்டாக அளவிடும் முறையில், அதிகப்படியான கந்தக அமிலம் சேர்க்கப்படுவதால், வினைப்பொருளின் அயனிப்பெருக்கம், அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை மிஞ்சுகிறது. எனவே Ba^{+2} முற்றிலும் வீழ்ப்படிவாகிறது.

6. பொட்டாசியம் குரோமேட்டை நிறங்காட்டியாகப் பயன்படுத்தல்

குளோரைடு தரம்பார்க்கும் வினையில், குளோரைடு அடங்கிய கரைசலில் பொட்டாசியம் குரோமேட் நிறங்காட்டியாகச் சேர்க்கப்படுகிறது. இதில், பியூரெட்டிலிருந்து வெள்ளிறைட்ரேட் கரைசல் விடப்படுகிறது.

வெள்ளி குளோரைடு, வெள்ளி குரோமேட் ஆகிய இரண்டுமே வீழ்ப்படிவாக வாய்ப்பிருப்பினும், $AgCl$ ன் கரைதிறன் பெருக்கம் குறைவானதால், அது முதலில் வீழ்ப்படிவாகிறது. $AgCl$ முற்றிலும் வீழ்ப்படிவானபின், மேலும் வெள்ளி நைட்ரேட் கரைசலைச் சேர்த்தால், மிகுதியான கரைதிறன் பெருக்க மதிப்பைக் கொண்ட Ag_2CrO_4 சிவப்புநிற வீழ்ப்படிவாகத் தோன்றுகிறது. இந்நிறமாற்றம் வினை முடிவுற்ற நிலையைக் காட்டுகிறது.

வினாக்கள்

1. தாங்கல் கரைசல் என்றால் என்ன? அசிட்டிக் அமில சோடியம் அசிடேட் கலவையின் தாங்கல் செயலை விளக்குக.

2. ஒரு வீரியம் குறைந்த காரமும், அதன் உப்பும் கலந்த கலவை தாங்கல் கரைசலாகச் செயல்படுவது எவ்வாறு?

3. ஹென்டர்சன் சமன்பாட்டினை வருவிக்க. அதன் பயன்கள் யாவை?

4. நீராற்பகுப்பு - வரையறுக்க சில உப்புக்கள் மட்டும் ஏன் நீராற்பகுக்கப்படுகின்றன?

5. சோடியம் அசிடேட் நீர்க்கரைசலின் தன்மையாது? ஏன்?

6. சோடியம் கார்பனேட்டின் நீர்க்கரைசல் காரத்தன்மை கொண்டதாகவும், ஃபெரிக் குளோரைடின் நீர்க்கரைசல் அமிலத் தன்மை உள்ளதாகவும் இருக்கக் காரணம் என்ன? விவரிக்க.

7. வீரியம் குறைந்த அமிலம் - வீரியம்மிக்க காரம் / வீரியம் மிக்க அமிலம் - வீரியம்குறைந்த காரம் / வீரியம் குறைந்த அமிலம். வீரியம் குறைந்த காரம் - இவற்றிலிருந்து பெறப்பட்ட உப்பின் நீராற்பகுப்பு மாறிலி, மற்றும் நீராற்பகுப்பு வீதத்துக்கான கோவைகளை வருவிக்க.

8. ஓர் உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதத்தைத் தீர்மானிப்பதற்கான ஏதேனும் இரு முறைகளை விவரிக்க.

9. 1 லிட்டர் கரைசலில் 0.1மோல் NH_4OH , மற்றும் 0.15மோல் NH_4Cl அடங்கிய கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடுக. NH_4OH ன் பிரிகை மாறிலி 1.8×10^{-5}

(விடை : 9.08)

10. 0.1N சேரடியம் சயனைடு கரைசலின் நீராற்பகுப்பு வீதம் மற்றும் நீராற்பகுப்பு மாறிலி மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக. 25°C ல் HCN - ன் பிரிகை மாறிலி $- 7.2 \times 10^{-10}$ (விடை : 1.179×10^{-2} ; 1.36×10^{-5})

11. கரைதிறன் பெருக்கம் வரையறுக்க. பண்பறி பகுப்பாய்வில் இதன் பயன்களை விவரிக்க.

12. உப்பின் கரைதிறன், கரைதிறன் பெருக்கம் - ஆகியவற்றிடையே உள்ள தொடர்பு யாது? ஓர் அரிதிற கரையும் உப்பின் கரைதிறன் எவ்வாறு தீர்மானிக்கப்படுகிறது?

13. கரைதிறன் பெருக்கக் கொள்கையின் பல்வேறு பயன்பாடுகளை விளக்குக.

14. குறிப்பு வரைக

அ. பொது அயனி விளைவு

15. 25°C ல் BaSO_4 ன் கரைதிறன் 2.33×10^{-6} கி/மிலி. அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கணக்கிடவும். கரைந்துள்ள உப்பு முழுவதும் அயனியான நிலையில் உள்ளதாகக் கருதவும்.

மாதிரிக் கணக்குகள்

1. 18°C ல் N/10 பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலின் நியம கடத்துதிறன் 0.0112 ஒம் $^{-1}$ செ.மீ. $^{-1}$ இக்கரைசல் நிறைந்த கடத்து திறனறி கலனின் மின்தடை 55 ஒம். அக்கலத்தின் கலமாறிலியைக் காண்க.

கரைசலின் மின்தடை $R = 55$ ஒம்

கரைசலின் கடத்துதிறன் $C = \frac{1}{55}$ ஒம் $^{-1}$

$$\text{நியம கடத்துதிறன் } k = 0.0112 \text{ ஒம்}^{-1} \text{ செ.மீ.}^{-1}$$

$$\text{கலமாறிலி} = \frac{k}{C} = 0.0112 \times 55$$

$$= 0.616 \text{ செ.மீ}^{-1}$$

2. 0.01 N திறனுள்ள ஒரு மின்பகுளிக் கரைசலின் மின்தடை 25°C ல் 210 ஒம் என அறியப்பட்டது. அக்கரைசலின் சமான எடை கடத்துதிறன் யாது? கலனின் கலமாறிலி 0.88 செ.மீ^{-1} எனக் கொள்க.

$$\text{கரைசலின் மின்தடை } R = 210 \text{ ஒம்}$$

$$\text{கரைசலின் கடத்துதிறன் } C = \frac{1}{210} \text{ ஒம்}^{-1}$$

$$\text{கலமாறிலி} = 0.88 \text{ செ.மீ.}^{-1}$$

$$\text{நியம மின் கடத்துதிறன் } k = \text{கலமாறிலி} \times \text{கடத்துதிறன் } C$$

$$= 0.88 \times 1/210 = 0.00419 \text{ ஒம்}^{-1} \text{ செ.மீ}^{-1}$$

$$\text{கரைசலின் செறிவு} = 0.01N$$

$$\text{சமான எடை கடத்துதிறன் } \lambda = \frac{1000 k}{C} = \frac{1000 \times 0.00419}{0.01}$$

$$= 419 \text{ ஒம்}^{-1} \text{ செ.மீ.}^2 \text{ கி.சமானம்}^{-1}$$

3. 20செ.மீ. இடைதூரம் கொண்ட இரு மின்முனைகளுக்கிடையே 12 வோல்ட் மின்னழுத்தம் செலுத்தப்பட்டது. அம்மோனியம் குளோரைடின் நீர்த்த கரைசல் இம்மின்முனை

களுக்கிடையே இருக்கையில், NH_4^+ அயனி ஒரு மணி நேரத்தில் 1.6 செ.மீ. தூரத்தைக் கடப்பது கண்டறியப்பட்டது. NH_4^+ அயனியின் நகர்வேகம் யாது?

1 மணி நேரத்தில் NH_4^+ அயனி கடக்கும் தூரம் = 1.6 செ.மீ.

1 செகண்டில் NH_4^+ அயனி கடக்கும் தூரம் = $\frac{1.6}{3,600}$ செ.மீ.

மின்னழுத்தச் சரிவு = $\frac{12}{20}$ வோல்ட் செ.மீ⁻¹

NH_4^+ அயனியின் நகர்வேகம் = $\frac{\text{வேகம்}}{\text{மின்னழுத்தச் சரிவு}}$

$$= \frac{1.6}{3,600} \times \frac{20}{12}$$

$$= 7.46 \times 10^{-4} \text{ செ.மீ.}^2 \text{ செக}^{-1} \text{ வோல்ட்}^{-1}$$

4. N/10 வெள்ளிறைட்டரேட் கரைசல் பிளாட்டினம் மின்முனைகளைப் பயன்படுத்தி மின்பகுக்கப்பட்டது. சோதனையின் முடிவில், நேர்மின் முனை அறையிலுள்ள கரைசலில் 0.0005124 கி. சமானம் அளவுக்கு செறிவில் இழப்பு ஏற்பட்டிருந்தது அறியப்பட்டது. தொடர்ச்சியாக இணைக்கப்பட்டிருந்த காப்பர் கூலு மீட்டரில் 0.03879 கி காப்பர் படிந்தது. வெள்ளி மற்றும் நைட்ரேட் அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களைக் கணக்கிடுக.

நேர்மின்முனை அறையில் ஏற்பட்ட செறிவு இழப்பு = 0.0005124 கி.சமா.

கூலு மீட்டரில் படிந்த காப்பரின் எடை = 0.03879 கி.

$$\text{கூலு மீட்டரில் படிந்த காப்பரின் கி.சமானம்} = \frac{0.03879}{31.8}$$

$$= 0.0012190.$$

Ag^+ அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்

$$t_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{நேர்மின்முனையில் இழக்கப்பட்ட } \text{Ag}^+ \text{ ன் கி.சமானம்}}{\text{கூலுமீட்டரில் படிந்த காப்பரின் கி.சமானம்}}$$

$$t_{\text{Ag}^+} = \frac{0.0005124}{0.0012190} = 0.4203$$

NO_3^- அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்,

$$t_{\text{NO}_3^-} = 1 - 0.4203 = 0.5797$$

5. வெள்ளி நைட்ரேட் கரைசல் வெள்ளி மின்முனைகளைப் பயன்படுத்தி மின்பகுக்கப்பட்டது. மின்னாற்பகுப்பு தொடங்கும்முன் 10 கிராம் கரைசலில் 0.01788 கி. வெள்ளி நைட்ரேட் இருந்தது. சோதனையின் முடிவில் 20.09 கி நேர்மின்முனை அறைக் கரைசலில் 0.06227 கி வெள்ளி நைட்ரேட் இருந்தது. தொடர்ச்சியாக இணைக்கப்பட்டிருந்த காப்பர் கூலுமீட்டரில் 0.009479 கி. காப்பர் படிந்தது. வெள்ளி மற்றும் நைட்ரேட் அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களைக் கணக்கிடுக. ($\text{Ag} = 108$; $\text{Cu} = 63.6$)

மின்பகுப்பிற்குப் பின்

20.09 கி நேர்மின்முனைக்கரைசலில் 0.06227 கி. வெள்ளி நைட்ரேட் உள்ளது.

$$\begin{aligned} \% \text{ கரைசலில் உள்ள நீரின் எடை} &= 20.09 - 0.06227 \\ &= 20.02773 \text{ கி.} \end{aligned}$$

20.02773 கி. நீரில் உள்ள வெள்ளி நைட்ரேட்டின் எடை = 0.06227 கி.

$$= \frac{0.06227}{170} = 0.0003664 \text{ கி.சமானம்}$$

மின்பகுப்புக்கு முன

10) கி கரைசலில் உள்ள வெள்ளி நைட்ரேட்டின் எடை = 0.01788 கி

$$\begin{aligned} \text{ஃ கரைசலில் உள்ள நீரின் எடை} &= 10 - 0.01788 \\ &= 9.98212 \text{ கி.} \end{aligned}$$

9.98212 கி. நீரில் உள்ள வெள்ளி நைட்ரேட் எடை = 0.01788 கி.

$$\begin{aligned} \therefore 20.02773 \text{ கி. நீரில் உள்ள வெள்ளி நைட்ரேட் எடை} &= \frac{0.01788}{9.98212} \times 20.02773 \\ &= 0.03588 \text{ கி.} \end{aligned}$$

$$= \frac{0.03588}{170} = 0.0002111 \text{ கி. சமானம்}$$

$$\begin{aligned} \left. \begin{array}{l} \text{நேர்மின் முனைக்கரைசலில் உள்ள} \\ \text{Ag}^+ \text{ அயனிச் செறிவில் ஏற்பட்ட அதிகரிப்பு} \end{array} \right\} &= \begin{array}{l} 0.0003664 - \\ 0.0002111 \end{array} \\ &= 0.0001553 \text{ கி. சமா} \end{aligned}$$

காப்பர் கூலு மீட்டரில் படிந்த காப்பரின் எடை = 0.009479 கி

$$= \frac{0.009479}{31.8} = 0.0002982 \text{ கி.சமா}$$

நேர்மின்முனை அறையில் மின்பெயர்ச்சியினால் இழப்பு ஏற்படாமல் இருந்திருந்தால், அங்கு இருக்கவேண்டிய Ag^+ அயனியின் செறிவு அதிகரிப்பு = 0.0002982 கி. சமானம்.

ஆனால் நேர்மின்முனைக் கரைசலில் சோதனையின் மூலம் கண்டறியப்பட்ட செறிவு அதிகரிப்பு = 0.0001553 கி.சமானம்.

$$\left. \begin{array}{l} \text{எனவே நேர்மின்முனை அறையில்} \\ \text{செறிவு இழப்பு} \end{array} \right\} = \frac{0.0002982 - 0.0001553}{0.0001429} \text{ கி.சமானம்.}$$

Ag^+ அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்

$$t_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{நேர்மின்முனை அறையில் இழப்பு}}{\text{கூலு மீட்டரில் படிந்த காப்பரின் கி. சமானம்}} = \frac{0.0001429}{0.0002982} = 0.4792$$

$$\text{NO}_3^- \text{ அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண், } t_{\text{NO}_3^-} = 1 - 0.4792 = 0.5208$$

6. நகரும் எல்லை முறையில் கிடைக்கப் பெற்ற கீழ்க்கண்ட விவரங்களிலிருந்து, H^+ மற்றும் Cl^- அயனிகளின் மின் பெயர்ச்சி எண்களைக் கணக்கிடு. காட்மியம் குளோரைடு காட்டி மின்பகுரியாகப் பயன்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

$$\text{HCl கரைசலின் செறிவு } C = 0.100 \text{ N}$$

$$\text{கூலுமீட்டரில் படிந்த வெள்ளியின் எடை} = 0.1209 \text{ கி}$$

$$\text{விளிம்பு நகர்ந்த தூரம் } l = 7.5 \text{ செ.மீ.}$$

$$\text{குழாயின் குறுக்கு வெட்டுப்பரப்பு } A = 1.24 \text{ செ.மீ}^2$$

$$\text{H}^+ \text{ அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் } t_{\text{H}^+} = \frac{IAC}{1000 Q}$$

$$108 \text{ கி வெள்ளி} \equiv 1 \text{ ஃபாரடே (F)}$$

$$0.1209 \text{ கி வெள்ளி} \equiv \frac{0.1209}{108} \text{ F}$$

செலுத்தப்பட்ட மினனோட்டத்தின் அளவு $Q = \frac{0.1209}{108} F$

$$t_{H^+} = \frac{7.5 \times 1.24 \times 0.1 \times 108}{1,000 \times 0.1209} = 0.8308$$

$$t_{Cl^-} = 1 - 0.8308 = 0.1692$$

7. வரம்பற்ற நீர்த்தலில் Ag^+ அயனிகளின் அயன் கடத்துதிறன் $61.92 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ.}^2 \text{ கி.சமமானம்}^{-1}$. இதே வெப்பநிலையில் Ag^+ அயனிகளின் நகர்வேகத்தைக் காண்க.

வரம்பற்ற நீர்த்தலில் Ag^+ அயனி கடத்துதிறன் $\lambda_c^\circ = 61.92 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ.}^2 \text{ கி.சமமானம்}^{-1}$

$$u_c^\circ = \frac{\lambda_c^\circ}{F}$$

$$\text{வரம்பற்ற நீர்த்தலில் } Ag^+ \text{ன் நகர்வேகம் } u_c^\circ = \frac{61.92}{96,500}$$

$$= 6.416 \times 10^{-4} \text{ செ.மீ.}^2 \text{ செக்}^{-1} \text{ வோல்ட்}^{-1}$$

8. வரம்பற்ற நீர்த்தலில் சோடியம் பியூட்டிரேட், சோடியம் குளோரைடு, ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் ஆகியவற்றின் சமான எடை கடத்து திறன்கள் முறையே $85, 125, 425 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ.}^2$ ஆகும். அதே வெப்பநிலையில், வரம்பற்ற நீர்த்தலில் பியூட்டிரிக் அமிலத்தின் சமான எடை கடத்துதிறனைக் கணக்கிடுக.

வரம்பற்ற நீர்த்தலில் பின்வருவனவற்றின் சமானஎடை கடத்துதிறன்கள்

$$\text{சோடியம் பியூட்டிரேட் } \lambda_{NaB}^\circ = 85 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ.}^2$$

$$\text{சோடியம் குளோரைடு } \lambda_{NaCl}^\circ = 125 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ.}^2$$

ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் $\lambda_{\text{HCl}}^{\circ} = 425 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ.}^2$

$$\begin{aligned} \text{பியூட்டிரிக் அமிலம் } \lambda_{\text{HB}}^{\circ} &= \lambda_{\text{NaB}}^{\circ} + \lambda_{\text{HCl}}^{\circ} - \lambda_{\text{NaCl}}^{\circ} \\ &= 425 + 85 - 125 \\ &= 385 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ.}^2 \end{aligned}$$

9. வரம்பற்ற நீர்த்தலில் Ag^+ மற்றும் Cl^- அயனிகளின் கடத்து திறன்கள் முறையே $61.92, 76.34 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ}^2$. 25°C ல் தூய நீரின் நியமகடத்துதிறனைக் கழித்த பின் கிடைத்த, வெள்ளி குளோரைடு பூரிதக் கரைசலின் நியம கடத்துதிறன் $2 \times 10^{-6} \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ.}^2$ 25°C ல் AgCl -ன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கணக்கிடுக.

$$\text{கோல்ராஷ் விதியின் படி } \lambda_{\text{AgCl}}^{\circ} = \lambda_{\text{Ag}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ}$$

$$\lambda_{\text{AgCl}}^{\circ} = 61.92 + 76.34 = 138.26 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ.}^2$$

AgCl - ன் பூரிதக் கரைசல் வரம்பற்ற நீர்த்தநிலையில் இருப்பதாகக் கொள்ளப்படுவதால், $\lambda \approx \lambda^{\circ}$

$$\lambda = \frac{1000 k}{C}$$

$$\therefore C = \frac{1000k}{\lambda} = \frac{1000 \times 2 \times 10^{-6}}{138.26}$$

$$= 1.45 \times 10^{-5} \text{ கி.சமான்ம}$$

$$\text{கரைதிறன் பெருக்கம் } K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$= [1.45 \times 10^{-5}]^2$$

$$= 2.10 \times 10^{-10}$$

10. 25°C ல் 0.01N அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலின் சமான எடை கடத்துதிறன் $16.3 \text{ ஒம்}^{-1}\text{செ.மீ.}^2 \text{ கி.சமானம்}^{-1}$ வரம்பற்ற நீர்த்தலில் H^+ மற்றும் CH_3COO^- அயனிகளின் கடத்துதிறன்கள் முறையே $349.8, 40.9 \text{ ஒம்}^{-1}\text{செ.மீ.}^2 \text{ கி.சமானம்}^{-1}$. அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை சதவீதத்தைக் காண்க

$$\begin{aligned}\lambda^{\circ} \text{CH}_3\text{COOH} &= \lambda^{\circ} \text{H}^+ + \lambda^{\circ} \text{CH}_3\text{COO}^- = 349.8 + 40.9 \\ &= 390.7 \text{ ஒம்}^{-1}\text{செ.மீ.}^2 \text{ கி.சமானம்}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{பிரிகை வீதம் } \alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda^{\circ}} = \frac{16.3}{390.7} = 0.04172$$

$$\text{சதவீதப் பிரிகை} = 0.04172 \times 100$$

$$= 4.172$$

11. எதில் ஆல்கஹாலில் கரைந்துள்ள பொட்டாசியம் அயொடைடின் 0.1 M கரைசலின் அடர்த்தி 25°C ல் 0.8014 ஆகும். வினைத்திறன்கள் γ மற்றும் f இவற்றின் விகிதத்தைக் கணக்கிடுக. ($K = 39$; $l = 127$)

$$a = cf = m\gamma$$

a - வினைத்திறன்; C - மோலாரிட்டி; m - மோலாலிட்டி

KI கரைசலின் செறிவு $C = 0.1$ மோல் / லிட்டர்

கரைசலின் அடர்த்தி $= 0.8014 \text{ கி/மி.லி}$

1 லிட்டர் கரைசலின் எடை $= 0.8014 \times 1000 = 801.4 \text{ கி}$

கரைபொருளின் எடை $= 0.1 \times 166 = 16.6 \text{ கி}$

$\%$ கரைப்பானின் எடை $= 801.4 - 16.6 = 784.8 \text{ கி}$

$$\text{கரைசலின் மோலாலிட்டி} = \frac{0.1 \times 1000}{784.8} = 0.1274$$

$$\frac{\gamma}{f} = \frac{c}{m} = \frac{0.1}{0.1274} = 0.7849$$

12. 0.2 மோலால் பொட்டாசியம் ஃபெரோசயனைடு கரைசலின் அயனிவலுவைக் கணக்கிடுக.



$$K^+ \text{ ன் மோலாலிட்டி} = 0.2 \times 4 = 0.8$$

$$K^+ \text{ ன் இணைதிறன்} = 1$$

$$[Fe(CN)_6]^{-4} \text{ ன் மோலாலிட்டி} = 0.2$$

$$\text{அதன் இணைதிறன்} = 4$$

$$\therefore \mu = \frac{1}{2} [0.8 \times 1^2 + 0.2 \times 4^2]$$

$$\mu = \frac{1}{2} [0.8 + 3.2] = 2$$

13. 25°C ல் 0.2N அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி 1.8×10^{-5} செறிவில் அமிலத்தின் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடுக. அவ்வமிலத்திலிருந்து பெறப்படும் H^+ அயனிச்செறிவு யாது?

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.2}} = 0.009486$$

$$0.2N \text{ அமிலத்தின் பிரிகை வீதம்} = 0.009486$$

$$[H^+] = c\alpha = 0.2 \times 0.009486$$

$$= 0.001897 \text{ மோல் லிட்டர்}^{-1}.$$

14. 500 மி.லி. 0.2M அசிட்டிக் அமிலத்தையும் 500 மி.லி 0.3M சோடியம் அசிட்டேட்டையும் கலப்பதால் கிடைக்கும் கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவைக் கணக்கிடுக. அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி $= 1.8 \times 10^{-5}$

$$\text{கலவையில் அசிட்டிக் அமிலத்தின் செறிவு} = \frac{500 \times 0.2}{1000} = 0.1 \text{ மோல் லிட்டர்}^{-1}$$

$$\text{கலவையில் சோடியம் அசிட்டேட் செறிவு} = \frac{500 \times 0.3}{1000} = 0.15 \text{ மோல் லிட்டர்}^{-1}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[\text{அமிலம்}]}{[\text{உப்பு}]}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.15}$$

$$= 1.2 \times 10^{-5} \text{ மோல் லிட்டர்}^{-1}.$$

15. 5 கி அசிட்டிக் அமிலத்தையும், 7.5 கி சோடியம் அசிட்டேட்டையும் கலந்து 500 மி.லி. கரைசல் தயாரிக்கப்பட்டால், அக்கரைசலின் pH மதிப்பு யாது? அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி 1.8×10^{-5}

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{உப்பு}]}{[\text{அமிலம்}]}$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log (1.8 \times 10^{-5}) = 4.7447$$

$$[\text{உப்பு}] = \frac{7.5}{82} \times \frac{1000}{500} = 0.1829 \text{ மோல் லிட்டர்}^{-1}$$

$$[\text{அமிலம்}] = \frac{5}{60} \times \frac{1000}{500} = 0.1666 \text{ மோல் லிட்டர்}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.7447 + \log \frac{0.1829}{0.1666}$$

$$= 4.7447 + 0.0434 = 4.7881$$

16. 0.1M சோடியம் அசிட்டேட் கரைசலின் நீராற்பகுப்பு வீதத்தை 25°C ல் கணக்கிடுக. அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி 1.8×10^{-5} . நீரின் அயனிப் பெருக்கம் 1×10^{-14}

$$\text{சோடியம் அசிட்டேட்டின் நீராற்பகுப்பு மாறிலி } K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

$$K_h = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.555 \times 10^{-10}$$

$$\text{நீராற்பகுப்பு வீதம் } x = \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{\frac{5.555 \times 10^{-10}}{0.1}}$$

$$= 7.452 \times 10^{-5}$$

17. 0.1 N அம்மோனியம் அசிட்டேட் கரைசலின் நீராற்பகுப்பு வீதத்தை 25°C ல் கணக்கிடுக. அசிட்டிக் அமிலம் மற்றும் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடின் பிரிகை மாறிலிகள் முறையே 1.75×10^{-5} ; 1.8×10^{-5} 25°C ல் நீரின் அயனிப் பெருக்கம் $= 1 \times 10^{-14}$

$$\text{நீராற்பகுப்பு மாறிலி } K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5} \times 1.8 \times 10^{-5}}$$

$$= 3.175 \times 10^{-5}$$

$$\text{நீராற்பகுப்பு வீதம் } = \sqrt{K_h} = \sqrt{3.175 \times 10^{-5}}$$

$$= 5.6 \times 10^{-3}$$

18. 10 கி. அம்மோனியம் குளோரைடு (மூலக்கூறு எடை 53.5) உப்பை 1000 கி. நீரில் கரைக்கும் போது, நீரின் உறைநிலை 0.35°C குறைக்கப்படுகிறது. உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிடுக. நீரின் மோலால் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி $K_f = 1.86^\circ$

$$\text{உறைநிலைத் தாழ்வு } \Delta T = \frac{1000 K_f w}{W_m}$$

கரைபொருளின் எடை $w = 10$ கி

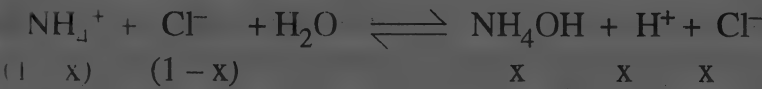
கரைப்பானின் எடை $W = 1000$ கி

கரைபொருளின் மூலக்கூறெடை $m = 53.5$

$$\therefore \Delta T = \frac{1000 \times 1.86 \times 10}{1000 \times 53.5} = 0.347^\circ$$

அம்மோனியம் குளோரைடின் நீராற்பகுப்பு வீதம் x

நீராற்பகுப்பிற்கான சமநிலை வருமாறு



மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை $= 1-x + 1-x + 3x = 2+x$

$$\frac{\text{சோதனை மூலம் பெறப்பட்ட உறைநிலைத் தாழ்வு}}{\text{கணக்கிடப்பட்ட உறைநிலைத் தாழ்வு}} = \frac{2+x}{2}$$

$$\frac{0.35}{0.347} = \frac{2+x}{2}$$

$$x = 0.017$$

7. வெப்ப இயக்கவியல் Thermodynamics

ஆற்றல் (Energy)

ஒரு பொருளின் ஆற்றலென்பது அது வேலை செய்யும் திறனாகும். ஆற்றல் பல வகைப்படும்.

அவை,

- i) நகர்ந்து கொண்டிருக்கும் பொருளின் இயக்க ஆற்றல் (Kinetic energy)
- ii) அமைந்திருக்கும் பொருளின் இடத்தைப் பொறுத்த நிலை ஆற்றல் (Potential energy)
- iii) வெப்ப ஆற்றல் (Heat energy)
- iv) மின் ஆற்றல் (Electrical energy)
- v) வேதி ஆற்றல் (Chemical energy)
- vi) இயந்திர ஆற்றல் (Mechanical energy)

பௌதிக மற்றும் வேதிச் செயல் முறைகள் நிகழும்போது எப்பொழுதும் ஆற்றல் மாற்றங்களும் உடன் நிகழ்கின்றன.

ஆற்றலின் தோற்ற மாற்றங்களை ஆய்வு செய்வதுதான் வெப்ப இயக்கவியலாகும். இது மூன்று விதிகளை உள்ளடக்கியது.

1) ஆற்றலின் மாறாத் தன்மையைப் பற்றியது முதல்விதி

2) எவ்வாறு அமைப்பு வெப்பத்தை உட்கொள்கிறது என்பதையும், அவ்வெப்பம் எத்திசையில் செல்லவல்லது என்பதையும் பற்றியது இரண்டாவது விதி.

3) தனி புஜ்ய வெப்பநிலையில் செயல் முறைகளைப் பற்றியது மூன்றாவது விதி.

வெப்ப இயக்கவியலின் முக்கியத்துவம்

1) இயற்பு வேதியியலின் முக்கிய விதிகளான நிலைமைவிதி, பங்கிட்டுவிதி, வாண்ட் ஹாஃப் விதி, உறைநிலைத் தாழ்வு, கொதிநிலை உயர்வு, வேதிச் சமநிலை ஆகியவற்றிற்கான சமன்பாடுகளை வருவிக்கப் பயன்படுகின்றன.

2) ஒரு வினை அல்லது மாற்றம், கொடுக்கப்பட்ட சூழலில் நிகழுமா, நிகழாத என்பதைக் கூறவல்லது.

குறைபாடுகள்

1) வெப்ப இயக்கவியல் பேரளவு அமைப்புகளுக்கு (Macroscopic systems) மட்டுமே பொருந்தும். (மொத்த அமைப்புக்குத்தான் பயன்படவல்லது) தனித்த அணுக்களுக்கோ, மூலக்கூறுகளுக்கோ பொருந்தாது. அணுக்கள் மூலக்கூறுகள் ஆகியவற்றின் உள்ளமைப்புகளை இவ்வியல் பொருட்படுத்தவில்லை.

2) அமைப்பின் ஆரம்ப, இறுதி நிலைகளுக்கு மட்டுமே இது முக்கியத்துவம் கொடுக்கிறது.

3) ஒரு வினை அல்லது மாற்றம் எந்த வேகத்தில் நிகழ்கிறது என்பதை இதனால் கூற முடியாது.

எடுத்துக்காட்டு

வெப்ப இயக்கவியல் ஹைடிரஜனும் ஆக்ஸிஜனும் அறை வெப்ப நிலையிலேயே வினை புரிந்து நீரை உருவாக்கும் என்று கூறுகிறதே ஒழிய, அந்த வினை மெதுவாக நிகழுமா, வேகமாக நிகழுமா என்று காட்டுவதில்லை. சோதனை வாயிலாகவே, வினைவேகமாற்றி இல்லாத போது மிகமிக மெதுவாக வினை நிகழ்கிறது என்பதை நாம் அறிகிறோம்.

செய்யப்பட்ட வேலையும் வெப்பமும்

செய்யப்பட்ட வேலையும், வெப்பமும் ஆற்றலின் வெவ்வேறு வடிவங்கள் தான் என்பதை ஜூல் என்னும் விஞ்ஞானி 19 ஆம் நூற்றாண்டில் நிரூபித்தார். செய்யப்பட்ட

வேலைக்கும் வெப்பத்திற்குமிடையே உள்ள தொடர்பை, ஜூல் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின் மூலம் காட்டினார்.

$$W = J \times \text{வெப்பம்} = J \times Q$$

$$\therefore J = \frac{W}{Q}$$

ஆகையால் J என்பது ஓர் அலகு வெப்பத்தை உண்டாக்கச் செய்யப்பட வேண்டிய வேலையாகும். இது வெப்ப இயந்திர ஆற்றல் சமானம் (Mechanical equivalent of heat) எனப்படும்.

ஆற்றலும் அதன் அலகுகளும்

எல்லாவகை ஆற்றல்களுக்கும்
அதன் பரிமானம் } = \text{பொருண்மை} \times \text{நீளம்}^2 \times \text{நேரம்}^{-2}

ஆற்றலின் அலகுகள், எர்க், ஜூல், காலரி ஆகும்.

1 கலோரி = 4.185 ஜூல்கள் = 4.185×10^7 எர்க்குகள்

வெப்ப இயக்கவியலின் சில முக்கியத் தொடர்கள்

அமைப்பு (System)

ஆராய்ச்சிக்கு எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட. அண்டத்திலிருந்து குறிப்பிட்ட எல்லைகளால் பிரிக்கப்பட்ட அண்டத்தின் ஒரு பகுதி அமைப்பு எனப்படும்.

சுற்றுப்புறம் (Surroundings)

அமைப்பிலுள்ள பொருள் அல்லது ஆற்றலைப் பரிமாறிக் கொள்ளும் வகையில் அமைந்திருக்கும் அமைப்பு தவிர்த்த அண்டத்தின் பிற பகுதிகள் சுற்றுப்புறம் எனப்படும்.

வேறு வகையில் கூற வேண்டுமானால், ஆராய்ச்சியில் எடுத்தாகக் கொள்ளப்பட்ட நீர்த்தொட்டி அல்லது காற்று மண்டலமே சுற்றுப்புறம் எனலாம்.

ஒரு முகவையில் வினைபடு பொருட்களை எடுத்து ஒரு கொதி நீர்த் தொட்டியில் அமிழ்த்தி வைத்திருப்பதாகக் கொள்வோம். வினைபடு பொருட்கள் அமைப்பாகும். எல்லைக் கோடு முகவை; கொதிநீர்த் தொட்டி சுற்றுப்புறம்.

அமைப்பின் வகைகள்

1) தனித்த அமைப்பு (Isolated System)

ஓர் அமைப்பு அதன் சுற்றுப்புறத்துடன் ஆற்றலையோ பொருளையோ பரிமாறிக் கொள்ளும் தன்மையற்றதாக இருந்தால் அவ்வமைப்பு தனித்த அமைப்பு எனப்படும்.

2) மூடிய அமைப்பு (Closed System)

ஓர் அமைப்பு அதன் சுற்றுப்புறத்துடன் ஆற்றலைப் பரிமாறிக் கொள்ளும் நிலையிலும், அதே சமயம் பொருள் பரிமாற்றம் இல்லாத நிலையிலும், இருப்பின், அவ்வமைப்பு மூடிய அமைப்பு எனப்படும்.

3) திறந்த அமைப்பு (Open System)

ஓர் அமைப்பு அதன் சுற்றுப்புறத்துடன் ஆற்றல், பொருள் ஆகிய இரண்டையும் பரிமாறிக் கொள்ளும் வகையில் இருந்தால் அவ்வமைப்பு திறந்த அமைப்பு எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு 1

திறந்த பாத்திரத்தில் நீரை ஆவியாக்குதல் திறந்த அமைப்பிற்கு எடுத்துக்காட்டு. இங்கு சுற்றுப்புறத்திலிருந்து ஆற்றல் அமைப்பிற்குச் செல்லுகிறது. நீராவி (பொருள்) அமைப்பிலிருந்து சுற்றுப்புறத்திற்குச் செல்கிறது.

இதே சோதனையை மூடிய பாத்திரத்தில் நிகழ்த்தும்போது ஆற்றல் சுற்றுப்புறத்திலிருந்து அமைப்பிற்கு செல்கிறது. ஆனால் பாத்திரம் மூடப்பட்டிருப்பதால் பொருள் பரிமாற்றம் நிகழ வாய்ப்பில்லை. எனவே இவ்வமைப்பு மூடிய அமைப்பு ஆகும்.

மூடப்பட்ட பாத்திரம் வெப்பக் காப்பிடப்பட்டிருந்தால் ஆற்றல், பொருள் இரண்டிலும் பரிமாற்றம் நிகழ வழியில்லை. எனவே இவ்வமைப்பு தனித்த அமைப்பு ஆகும்.

எடுத்துக்காட்டு 2

துத்தநாகமும் நீர்த்த கந்தக அமிலமும் திறந்த கலனில் வினைப்படும்போது வெளிவிடப்படும் வினைவெப்பம் சுற்றுப்புறத்திற்குச் செல்கிறது. வினையினால் உண்டாகும் ஹைடிரஜன் வாயு சுற்றுப்புறத்திற்குச் செல்கிறது. இது திறந்த அமைப்பு ஆகும்.

கலன் மூடப்பட்டிருந்தால் ஹைடிரஜன் வாயு வெளியேற வழியில்லை. ஆற்றல் பரிமாற்றம் மட்டும் நிகழும். எனவே இவ்வமைப்பு மூடிய அமைப்பு ஆகும்.

வினைக்கலன் வெப்பக் காப்பிடப்பட்டிருந்தால் ஆற்றல், பொருள் ஆகிய இரண்டிலும் பரிமாற்றம் நிகழ வழியில்லை. எனவே இவ்வமைப்பு தனித்த அமைப்பு எனப்படும்.

ஒரு படித்தான் அமைப்பு (Homogeneous System)

ஓர் அமைப்பிலுள்ள பொருட்கள் அனைத்தும் ஒரே நிலைமையில் இருப்பின் அவ்வமைப்பு ஒரு படித்தான அமைப்பு எனப்படும்.

எடுத்துகாட்டு

பாயுக்களின் கலவை அல்லது இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கும் நீர்மங்களின் கலவை.

பல படித்தான அமைப்பு (Hetrogeneous System)

ஓர் அமைப்பினுள் ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட நிலைமைகள் உள்ளடங்கி இருப்பின், அவ்வமைப்பு பல படித்தான அமைப்பு எனப்படும்.

எடுத்துகாட்டு

இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட திண்மங்களின் கலவை அல்லது ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாத நீர்மங்களின் கலவை.

பேரளவு அமைப்பு (Macroscopic System)

மிக அதிக எண்ணிக்கையில் துகள்களை (மூலக்கூறுகள், அணுக்கள் அல்லது அயனிகள்) கொண்ட அமைப்பு பேரளவு அமைப்பு எனப்படும்.

அமைப்பின் நிலையும், அமைப்பின் நிலை மாறிகளும் (State of a system and State variables)

ஓரமைப்பின் பண்புகளான இயைபு, வெப்பநிலை, அழுத்தம், கனஅளவு, ஒளிவிலகல் எண், பாகுநிலை போன்றவற்றை விவரிப்பதன் மூலம் அந்த அமைப்பின் நிலையை விவரிக்கலாம். இப்பண்புகளில் இயைபு, P, V, T ஆகிய நான்கும் அடிப்படை முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை. ஓரமைப்பின் நிலையை முழுமையாக விளக்கும் பண்புகளான இவை வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகள் (Thermodynamic properties) அல்லது துணை அலகுகள் (Parameters) எனப்படும். இப்பண்புகள் ஒன்றுக்கொன்று தொடர்பு உடையவை. எனவே அமைப்பை வரையறுக்க எல்லாப் பண்புகளின் மதிப்புகளும் தெரிய வேண்டிய அவசியமில்லை.

ஒரே ஒரு வாயு உள்ள அமைப்பை எடுத்துக் கொண்டால் அவ்வமைப்பின் இயைபு தானாக நிலை நிறுத்தப்படுகிறது. மேலும் வாயு நல்லியல்பு வாயுவாக இருப்பின் P, V, T ஆகியவை நல்லியல்பு வாயுச் சமன்பாட்டினால் ($PV = RT$) தொடர்பு படுத்தப்படுகின்றன. எனவே இத்தகைய அமைப்புகளில் P, V, T ஆகிய மூன்று மாறிகளில் ஏதேனும் இரண்டின் மதிப்புக் கொடுக்கப்பட்டால் மூன்றாவதின் மதிப்பு தானாகவே நிலை நிறுத்தப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக P, T ஆகியவற்றின் மதிப்புத் தெரிந்தால் கன அளவைக் கணக்கிடலாம். இங்கு மதிப்புக் கொடுக்கப்பட்ட அழுத்தம். வெப்பநிலை ஆகியவை சார்பற்ற மாறிகள் (Independent variables) என்றும், கனஅளவு சார்பு மாறி (Dependent variable) என்றும் அழைக்கப்படுகின்றன.

அமைப்பின் முந்தைய வரலாற்றைப் பொறுத்தோ, அந்த நிலையை எந்த வழியில் அடைந்தது என்பதைப் பொறுத்தோ இல்லாமல், அவ்வமைப்பின் ஆரம்ப, இறுதி நிலைகளைச் சார்ந்திருக்கும் பண்புகள் நிலைசார்பண்புகள் (State variables) எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு

$\Delta E, \Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta A.$

ஒரு குறிப்பிட்ட பண்பின் மதிப்பு, இறுதி நிலையை அடைய உதவிய வழியைப் பொறுத்திருந்தால், அவை வழிசார்பண்புகள் (Path functions) எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு

உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்ப ஆற்றல், செய்யப்பட்ட வேலையினளவு. (q, w)

அக இயல்புகளும் புற இயல்புகளும் (Intensive Properties and extensive Properties)

அமைப்பின் பொருண்மையைப் பொறுத்து அமையும்

பண்புகள் புற இயல்புகள் அல்லது விரிந்த பண்புகள் எனப்படும். அமைப்பிலுள்ள பொருளின் பொருண்மையை மாற்றினால் அதன் புற இயல்புகளும் சமானமாக மாறும்.

எடுத்துகாட்டு

பருமன், உள்ளாற்றல்.

அக இயல்புகள் அமைப்பின் திட்டவட்டமான தன்மையைப் பொறுத்திருக்கும். பொருளின் அளவிற்கும் அக இயல்பிற்கும் தொடர்பு கிடையாது.

எடுத்துகாட்டு

வெப்பநிலை, அடர்த்தி, அழுத்தம், புறப்பரப்பு இழுவிசை, ஒளி விலகல் எண், பாகுநிலை ஆகியவை.

விளக்கம்

1) ஒரு தூய பொருளின் புற இயல்பு, அதன் மோல்களின் எண்ணிக்கையை மட்டும் சார்ந்திருக்கிறது. P, V, T என்ற மாறிகளில் ஏதேனும் இரண்டு சார்ப்பற்ற மாறிகளின் மதிப்பையும் சார்ந்துள்ளது. n - ன் மதிப்பு மாறாதிருந்தால், நிலை மாறிகளில் ஏதேனும் இரண்டின் மதிப்பைச் சார்ந்திருக்கும்.

2) ஓர் அமைப்பு இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட பொருள்களின் கரைசலாக இருப்பின், புற இயல்புகள், இரண்டு சார்பற்ற மாறிகள், மற்றும் கரை பொருள்களின் மோல்களின் எண்ணிக்கைகள் ($n_A, n_B \dots$) ஆகியவற்றைச் சார்ந்திருக்கும்.

3) எந்தப் புற இயல்புகளின் மதிப்புகளையும் ஒரு மோலுக்கு அல்லது ஒரு கிராமிற்கு என்று குறிப்பிடும் போது அவை அக இயல்புகளாக மாறிவிடுகின்றன.

எடுத்துகாட்டு

1) பொருண்மை, பருமன் ஆகியவை புற இயல்புகளாகும். ஆனால் ஒரு பருமனில் பொருண்மை (அடர்த்தி) அக இயல்பாகும்.

ii) வெப்ப ஏற்புத்திறன் புற இயல்பு. ஆனால் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன் அக இயல்பு.

வெப்ப இயக்கவியல் சமநிலை (Thermodynamic equilibrium)

ஓரமைப்பின் பண்புகள் நேரத்தினால் மாறாமலிருந்தால் வெப்ப இயக்கச் சமநிலை என்பர். வெப்ப இயக்கச் சமநிலை மூன்று வித சமநிலைகளை உள்ளடக்கியது. அவை,

1) வெப்பச் சமநிலை (Thermal equilibrium)

அமைப்பிற்குள்ளேயே ஓரிடத்திலிருந்து மற்றோர் இடத்திற்கு ஆற்றல் மாற்றம் நிகழாமல் இருந்தால் வெப்பச் சமநிலை என்பர். அமைப்பின் எல்லா இடங்களிலும் வெப்பநிலை ஒரே மாதிரியாக இருக்கும்.

2) இயந்திரச் சமநிலை (Mechanical equilibrium)

ஓரமைப்பின் ஒரு பகுதி மற்றொரு பகுதி மீது இயந்திர வேலை எதுவும் செய்யாதிருந்தால், அமைப்பு இயந்திரச் சமநிலையில் உள்ளது எனலாம். இதற்கு அமைப்பின் எல்லாப் பகுதியிலும் அழுத்தம் ஒரே மாதிரியாக இருக்க வேண்டும்.

வேதிச் சமநிலை (Chemical equilibrium)

அமைப்பின் எல்லாப் பகுதியிலும் இயைபு மாறாதிருந்தால், அமைப்பு வேதிச் சமநிலையில் உள்ளது எனலாம். வேதிச் சமநிலை ஓர் இயக்கச் சமநிலையாகும்.

செயல்முறைகள் (Processes)

ஓரமைப்பின் கூறுகளில் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட மாற்றம் ஏற்படின் அது ஒரு செயல் முறை எனப்படும்.

வெப்பநிலை மாறாச் செயல்முறை (Isothermal process)

ஒரு மாற்றத்தின்போது ஒவ்வொரு படியிலும் வெப்பநிலை

மாறாதிருக்கும் செயல்முறை, வெப்பநிலை மாறா செயல்முறை எனப்படும். இச் செயல்முறையின் போது,

1) T மாறிலியாக இருப்பதால், $dT = 0$

2) மாற்றம் நிகழ்த்தப்படும் கலன் வெப்பத்தை நன்கு கடத்தும் தன்மை உடையதாக இருத்தல் வேண்டும்.

3) வினையானது வெப்பம் உமிழும் வினையாக இருப்பின், உமிழப்பட்ட வெப்பத்தைச் சுற்றுப்புறத்திற்குக் கடத்துவதன் மூலம் அமைப்பின் வெப்பநிலை மாறாது பாதுகாக்கப்படுகிறது.

4) வினையானது வெப்பம் கொள்வினையாக இருப்பின் வினை நிகழத் தேவையான வெப்ப ஆற்றலை சுற்றுப்புறத்திலிருந்து பெற்றுக் கொள்வதன் மூலம் அமைப்பின் வெப்பநிலை நிலையாக இருக்கிறது.

வெப்பம் மாறாச் செயல்முறை (Adiabatic process)

ஒரு மாற்றத்தின் போது, எந்த ஒரு படியிலும் அமைப்பு வெப்பத்தை இழக்காமலும், சுற்றுப்புறத்திலிருந்து பெற்றுக் கொள்ளாமலும் இருந்தால் அம்மாற்றம் வெப்பம் மாறாச் செயல்முறை எனப்படும். இவ்வமைப்பில் வெப்பம் வெளியிலிருந்து அமைப்பினுள் புகுவதும் இல்லை அமைப்பிலிருந்து வெளி வருவதுமில்லை. எனவே,

1) அமைப்பிற்கும் சுற்றுப்புறத்திற்குமிடையே வெப்பமாற்றம் இல்லை. எனவே $q = 0$

2) வினைக்கலம் முழுவதுமாக வெப்பக் காப்பிடப் (Insulate) பட்டிருத்தல் வேண்டும்.

3) வினையானது வெப்பம் உமிழ் வினையாயின், அமைப்பின் வெப்பநிலை உயர்கிறது.

4) வினையானது வெப்பம் கொள் வினையாயின், அமைப்பின் வெப்பநிலை குறைகிறது. ஏனெனில் வினைக்குத் தேவையான வெப்பத்தை அமைப்பின் உள்ளாற்றலிலிருந்து பெற்றுக் கொள்கிறது.

வெப்பநிலை மாறாச் செயல்முறை	வெப்பம் மாறாச் செயல் முறை
1. மாற்றத்தின் போது அமைப்பின் வெப்பநிலை மாறாது.	வெப்பநிலை மாறுகிறது.
2. வினைக்கலன் நன்கு வெப்பத்தைக் கடத்தும் தன்மை உடையதாக இருத்தல் வேண்டும்.	வினைக்கலன் வெப்பக் காப்பிப் பட்டிருத்தல் வேண்டும்.
3. அமைப்பிற்கும் சுற்றுப்புறத்திற்கும் இடையே ஆற்றல் பரிமாற்றம் நிகழ்கிறது.	ஆற்றல் பரிமாற்றம் நிகழ்வதில்லை.
4. $dT=0$	$q=0$
5. வெப்பம் உமிழ் வினையில், வினை வெப்பம் சுற்றுப்புறத்திற்கு கடத்தப்படுகிறது.	உமிழப்பட்ட வெப்பம் அமைப்பின் உள்ளாற்றலை அதிகரிப்பதால், அமைப்பின் வெப்பநிலை உயர்கிறது.
6. வெப்பம் கொள்வினையில், வினைக்குத் தேவையான ஆற்றல் சுற்றுப்புறத்திலிருந்து அமைப்பிற்குச் செல்கிறது.	வினைக்குத் தேவையான ஆற்றல் அமைப்பின் உள்ளாற்றலிலிருந்து எடுத்துக் கொள்ளப்படுவதால், அமைப்பின் வெப்பநிலை குறைகிறது.

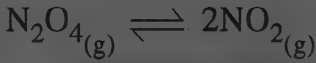
அழுத்தம் மாறாச் செயல்முறை (Isobaric Process)

ஓர் அமைப்பு மாற்றமடையும்போது எந்த ஒரு படியிலும் அழுத்தம் மாறாமல் நிலையாக இருப்பின், அச்செயல் முறை அழுத்தம் மாறாச் செயல்முறை எனப்படும். திறந்த பாத்திரத்தில் நிகழும் எந்த வினையும் அழுத்தம் மாறா மாற்றமாகும். இங்கு $dP = 0$.

பருமன் மாறாச் செயல்முறை (Isochoric process)

ஒரு மாற்றத்தின் போது எந்த ஒரு படியிலும் அமைப்பின் பருமன் மாறாமல் நிலையாக உள்ள மாற்றம் பருமன் மாறாச் செயல்முறையாகும். இங்கு $dV = 0$.

எடுத்துக்காட்டு



பிஸ்டனால் மூடப்பட்ட சிலிண்டரில் N_2O_4 வாயுவைச் சிதைவடையச் செய்தால், ஒரு மூலக்கூறு N_2O_4 சிதைந்து 2 மூலக்கூறு NO_2 ஐத் தருகிறது. பருமன் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்தது. எனவே பருமன் அதிகரிக்கும். இங்கு அழுத்தம் மாறாதிருக்கும் பொருட்டு உந்து தண்டு மேல் நோக்கி நகர்கிறது. பருமன் மாறாமல் வினை நிகழ்த்த உந்து தண்டின் மீது அழுத்தத்தை அதிகரிக்க வேண்டும். எனவே அழுத்தம் அதிகரிக்கிறது. இங்கு $dV = 0$.

சுற்றுச் செயல் முறை (Cyclic process)

ஓர் அமைப்பு பலவித மாற்றங்களுக்கு உட்பட்டபின் தனது பழைய நிலைக்கு மீளும் செயல் சுற்றுச் செயலாகும். இதில் ஆரம்பநிலையும் இறுதி நிலையும் ஒன்றேயாகும். மாறாத வெப்பநிலையில் இச்செயல் நடைபெற்றால் வெப்பநிலை மாறாச் சுற்றுச் செயல்முறை என்றும், செயல் மீள் தன்மையுடையதாக இருப்பதால் மீள் சுற்று எனவும் அழைக்கப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு

கார்னாட் சுற்று.

சுற்றுச் செயல் முறையில் ஆரம் பநிலையும், இறுதி நிலையும் ஒன்று. E, H, S, G, A ஆகியவை நிலைசார் பண்புகள். எனவே dE, dH, dS, dG, dA ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் பூஜ்யமாக இருக்கும்.

மீளும் செயல்முறையும் மீளாச் செயல்முறையும் (Reversible and irreversible processes)

ஒரு செயல்முறை நிகழும்போது ஒவ்வொரு சிறு இடைவெளி நேரத்திலும் ஒருபடித்தான அமைப்பின் ஒவ்வொரு பகுதியிலும் அழுத்தம், வெப்பநிலை, அடர்த்தி ஆகியவை ஒரே சீராக இருப்பின் அந்தச் செயல் முறை மீள் செயல்முறை எனப்படும். எனவே மீள் செயல் முறையை, அடுத்தடுத்து அமையும் சமநிலைகளின் தொகுப்பு அல்லது சமநிலையிலிருந்து மீ நுண்ணளவு வேறுபடும் நிலைகளின் தொகுப்பு எனலாம். இங்கு செலுத்துவிசை (driving force) எதிர்க்கும் விசையை (Opposing force) விட மீ நுண்ணளவு கூடுதலாக (infinitesimally greater) இருக்கும் வகையில் மிக மிக மெதுவாக நிகழ்த்தப்படுகிறது.

நிபந்தனைகள்

1) செயல் முறையின் ஒவ்வொரு படி நிலையிலும் சமநிலை இருக்கவேண்டும்.

2) செயல் முறை இருதிசைகளிலும் நிகழ்வல்லதாக இருக்க வேண்டும்.

3) செயல் முறை மிக மிக மெதுவாக நிகழவேண்டும்.

4) சூழலில் எந்த ஒரு நிரந்தரமான விளைவையும் ஏற்படுத்தா வண்ணம் செயல் முறை துவக்கநிலையை மீண்டும் அடையத்தக்கதாக இருக்கவேண்டும்.

மாறாக, ஒரு செயல்முறை நிகழும்போது அமைப்பின் அனைத்துப் பகுதியிலும் அழுத்தம், வெப்பநிலை, அடர்த்தி ஆகியவை சீராக இல்லாவிடின் அந்தச் செயல்முறை மீளாச் செயல் முறை எனப்படும். மீளாச் செயல் முறையில் மாற்றம், அமைப்பிற்கும் சுற்றுப்புறத்திற்குமிடையேயுள்ள சமநிலையைப் பாதிக்கும் வண்ணம் மிக மிக வேகமாக நிகழ்த்தப்படுகிறது.

மீளும் செயல் முறை	மீளாச் செயல்முறை
1. பல சமநிலைகளைஇடையில் வரிசையாகக் கொண்ட ஒரு மெதுவான செயல் முறை.	அளவிடத்தக்க அளவில் வேகத்தைக் கொண்ட செயல்முறை
2. செலுத்து விசையானது எதிர்க்கும் விசையைவிட மீள் நுண்ணளவே கூடுதலாக இருக்கும்.	பொதுவாக செலுத்து விசையானது எதிர்க்கும் விசையைவிடக் கணிசமான அளவிற்குக் கூடுதலாக இருக்கும்.
3. இரு திசைகளிலும் நிகழும்.	ஒரே திசையில் முற்செல்லும்.
4. செய்யப்பட்ட வேலை அதிகமாக இருக்கும்.	செய்யப்பட்ட வேலை குறைவாக இருக்கும்.
5. சூழலில் எந்த ஒரு நிரந்தர விணைவையும் ஏற்படுத்தா வண்ணம் துவக்க நிலைக்குக் கொண்டு வரலாம்.	சூழலில் எந்த ஒரு நிரந்தர விணைவையும் ஏற்படுத்தா வண்ணம் துவக்க நிலைக்கு மீண்டும் கொண்டுவர இயலாது.

இயற்கையான செயல் முறைகள் அனைத்தும் மீளாச் செயல் முறைகளேயாகும்.

மீள்வினை, மீளா வினைகளில் நிகழும் வேலைகள்

உராய்வில்லா உந்து தண்டு பொருத்தப்பட்ட உருளையின் உள்ளிருக்கும் வாயுவின் அழுத்தம் வெளி அழுத்தத்திற்குச் சமமாக இருக்கும் போது சமநிலை நிலவும். வெளி அழுத்தம் $P - dP$ ஆக நுண்ணளவு குறைந்தால் உள்ளிருக்கும் வாயு dV அளவு விரியும். எனவே மீள் வினையில் செய்யப்படும் வேலை,

$$dW = (P - dP) dV$$

$$= PdV - dP dV$$

P உடன் ஒப்பிடுகையில் dP ன் அளவு புறக்கணிக்கத்தக்கது.

$$\therefore dW_{rev} = PdV$$

ஆனால் வாயு மிக வேகமாக விரிவடையுமானால் எதிர்க்கும் வெளி விசை மிகக் குறைவாகவோ, பூஜ்யமாகவோ இருக்கும். வெளி அழுத்தம் பூஜ்யமாக உள்ள மீனா வினையில்,

$$dW_{\text{irrev}} = 0 \times dV = 0$$

$$\therefore dW_{\text{rev}} > dW_{\text{irrev}}$$

முழுவகைக்கெழு (அ) துல்லியமான வகைக்கெழு (அ) திருத்தமான வகைக் கெழு (அ) வரையறுக்கப்பட்ட வகைக்கெழு (Complete or Exact or Perfect differentials)

நிலை சார் பண்புகளின் ஆரம்ப, முடிவு நிலைகளின் மிகச்சிறிய வேறுபாடு திருத்தமான வகைக்கெழு எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு

$$dE, dH, dS, dG, dA$$

1. திருத்தமான வகைக்கெழுவின் தொகை மதிப்பு இரண்டு நிலைகளின் வேறுபாடாகும்.

எடுத்துக்காட்டு

$$\int_1^2 dE = E_2 - E_1 = \Delta E$$

2. இவற்றின் தொகை மதிப்பு தொகையிடும் பாதையைப் பொறுத்து அமையாது.

3. X ன் மதிப்பு P, V மற்றும் T ஆகிய 3 மாறிகளில் ஏதாவது இரண்டினால் நிர்ணயிக்கப்படும். அந்த இரு மாறிகள் P மற்றும் T என்று வைத்துக் கொண்டால், அப்போது,

$$X = f((P,T))$$

$$\therefore dX = \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_P dT$$

இங்கு dX என்பது திருத்தமான வகைக்கெழு ஆகும். X என்பது மாறா இயைபை உடைய ஒரு வாயு அமைப்பின் வெப்ப இயக்ககவியல் பண்புகளாகிய E, H, S, G, A ஆகிய பண்புகளில் ஏதாவது ஒரு பண்பு

4. இவற்றின் வட்டத் தொகை (Cyclic integral) பூஜ்யமாகும்.

திருத்தமற்ற வகைக்கெழு

வழி சார்பண்புகளில் ஏற்படும் சிறிய மாறுதல் திருத்தமற்ற வகைக்கெழு எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு

$$\partial q, \partial w$$

திருத்தமான வகைக்கெழு	திருத்தமற்ற வகைக்கெழு
1. இவற்றைத் தொகையிட்டால் ஒரு முடிவான வித்தியாசம் கிடைக்கும். $\int_1^2 dE = E_2 - E_1 = \Delta E$	தொகையிட்டால் மொத்த மதிப்புக் கிடைக்கும். $\int_1^2 dq = q \quad \text{மற்றும்} \quad \int_1^2 dw = W$
2. தொகையிடல் பாதையைப் பொறுத்து அமைவதில்லை.	தொகையிடல் பாதையைப் பொறுத்திருக்கும்.
3. திருத்தமான வகைக் கெழுவின் வட்டத் தொகை பூஜ்யம். $\oint dE = 0$	திருத்தமற்ற வகைக் கெழுவின் வட்டத் தொகை பொதுவாக பூஜ்யமாக இருக்காது. $\oint dw \neq 0$
4. திருத்தமான வகைக் கெழுவிற்கு எடுத்துக்காட்டு, dE, dH, dS, dG, dA ஆகும்.	திருத்தமற்ற வகைக்கெழு $\partial q, \partial w$ ஆகும்.

$dE = \partial q - \partial w$ என்ற சமன்பாட்டில் dE திருத்தமான வகைக்கெழு $\partial q, \partial w$ திருத்தமற்ற வகைக்கெழுக்கள்.

வெப்பஇயக்கவியலின் முதலாம் விதி

வரையறை

1) ஆற்றலை ஒரு வகையிலிருந்து மற்றொரு வகையாக மாற்ற முடிந்த போதிலும், ஆற்றலை ஆக்கவோ, அழிக்கவோ முடியாது.

2) தனித்த அமைப்பின் மொத்த ஆற்றல் மதிப்பு எப்போதும் மாறாது.

3) அமைப்பு மற்றும் சுற்றுப்புறத்தின் மொத்த ஆற்றல் மதிப்பு மாறாது. அதாவது அண்டத்தின் மொத்த ஆற்றல் மாறாது.

4) ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றாக மாற்றப்படக்கூடிய ஆற்றலின் பல்வேறு வடிவங்களில், ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள ஒன்று மறையும்போது, அதற்குச் சமமான அளவுள்ள மற்றொன்று தோன்றுகிறது.

5) ஆற்றலைப் பயன்படுத்தாமல் முடிவில்லா இயக்கத்தை உடைய ஓர் இயந்திரத்தை உருவாக்க முடியாது.

6) கணித முறைப்படி முதல்விதியைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$dE = dq - dw \text{ அல்லது } \Delta E = q - w$$

இங்கு, ΔE - உள்ளாற்றல் மாற்றம்

q - உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவு

w - செய்யப்பட்ட வேலையினளவு ($P\Delta V$)

இதன்படி, அமைப்பு q அளவு வெப்ப ஆற்றலை உட்கொள்ளும்போது, அதில் ஒரு பகுதி அமைப்பு வேலை செய்வதற்கும், (w), மற்றொரு பகுதி அமைப்பின் உள்ளாற்றலை அதிகரிப்பதற்கும் (ΔE) பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

உள்ளாற்றல் அல்லது உள்ளுறை ஆற்றல் (Internal energy) E

ஒவ்வொரு பொருளும் உள்ளுறை ஆற்றல் எனப்படும் ஒரு குறிப்பிட்ட ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கிறது. இது E என்று குறிப்பிடப்படுகிறது. ஒரு பொருளின் உள்ளுறை ஆற்றல் என்பது அதன் மூலக்கூறு அமைப்பு, அதன் மூலக்கூறு இயக்கம் ஆகியவற்றின் காரணமாக ஏற்படுவதாகும். இக்காரணிகள் அளிக்கும் பங்கு முறையே உள்ளுறை நிலையாற்றல் மற்றும் உள்ளுறை இயக்க ஆற்றல் எனப்படும்.

$\therefore E =$ உள்ளுறை இயக்க ஆற்றல் + உள்ளுறை நிலையாற்றல்

1. வெப்ப நிலை, அழுத்தம், வேதி இயைபு ஆகியவற்றைப் பொறுத்து E ன் மதிப்பு மாறும்.

2. உள்ளுறை ஆற்றலின் தனிமதிப்பை நிர்ணயிக்க இயலாது.

3. வெப்பநிலை, அழுத்தம், இயைபு ஆகியன மாறும்போது, அமைப்பின் உள்ளுறை ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றத்தை (ΔE) சோதனை மூலம் அளவிடலாம்.

4. உள்ளுறை ஆற்றலில் ஏற்படும் மாறுதல், ΔE ஒரு நிலை சார்ந்த பண்பு. மாற்றம் எவ்வழியில் நிகழ்கிறது என்பதைப் பொறுத்தல்.

5. நிலை சார்ந்த பண்பாக இருப்பதால் dE திருத்தமான வகைக்கெழு ஆகும்.

6. வினைப் பொருளின் உள்ளாற்றலானது வினை பொருளின் உள்ளாற்றலை விட அதிகமாக இருந்தால் (அதாவது $E_1 > E_2$) அமைப்பிலிருந்து சுற்றுப்புறத்திற்கு வெப்ப ஆற்றல் செல்லும். எனவே வெப்பம் உமிழ் வினையில் ΔE ன் குறி ($-ve$), எதிர்க்குறியாகும். மாறாக $E_2 > E_1$ ஆக இருந்தால், சுற்றுப்புறத்திலிருந்து

ருந்து அமைப்பிற்கு ஆற்றல் மாற்றம் இருக்கும். இங்கு ΔE நேர்க்குறியைப் பெறும்.

7. சுற்றுச் செயல் முறையில் dE மதிப்பு பூஜ்யமாகும். அதாவது $\oint dE = 0$

முதல்விதியின் கணித வெளிப்பாடு

ஓர் அமைப்பு A என்னும் நிலையிலிருந்து B என்னும் நிலைக்கு மாறும்போது Q அளவு வெப்பத்தை உட்கொள்கிறது. இந்த வெப்பம் இரு வகைகளில் பயன்படுகிறது.

i) அமைப்பின் உள்ளாற்றலை அதிகரிக்க

$$\Delta E = E_B - E_A$$

E_B, E_A ஆகியவை B, A ஆகிய நிலைகளில் அமைப்பின் ஆற்றல்கள்

ii) சுற்றுப்புறத்தின் மீது அமைப்பு வேலை செய்வதற்கு, முதல் விதிப்படி,

உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பம் = உள்ளாற்றல் மாற்றம் + செய்யப்பட்ட வேலை

$$q = \Delta E + w$$

$$\Delta E = q - w$$

அமைப்பு நுண்ணளவு மாற்றங்களுக்குட்பட்டால்,

$$dE = \partial q - \partial w$$

முதல் விதியின் முடிவுகள்

1) சுற்றுச் செயலில் உள்ளாற்றல் மாற்றம் பூஜ்யம். அதாவது $\oint dE = 0$

முதல்விதி

$$dE = \partial q - \partial w$$

$$\oint \partial q = \oint \partial w$$

எனவே சுற்றுச் செயலில் அமைப்பு செய்யும் வேலையின் அளவு உச்ச மதிப்பு உடையதாகும்.

2) தனித்த அமைப்பில் அமைப்பிற்கும், சுற்றுப்புறத்திற்குமிடையே வெப்பப் பரிமாற்றம் கிடையாது. அதாவது, $\partial q = 0$

$$\therefore dE = -\partial w$$

எனவே அமைப்பு வேலை செய்யும்போது உள்ளாற்றல் குறைகிறது.

3) தனித்திராத அமைப்பில் அமைப்பு ∂q அளவு வெப்பத்தை ஏற்று ∂w அளவு வேலை செய்கிறது.

$$dE = \partial q - \partial w$$

சுற்றுப்புறம் ∂q அளவு வெப்பத்தை இழந்து ∂w அளவு வேலையைப் பெறுகிறது. சுற்றுப்புறத்தின் உள்ளாற்றல் மாற்றம் dE' ,

$$dE' = \partial w - \partial q$$

$$= -(\partial w - \partial q) = -dE$$

$$\therefore dE + dE' = 0$$

அமைப்பு, சுற்றுப்புறம் ஆகியவற்றின் மொத்த ஆற்றலில் மாற்றம் ஏதுமில்லை.

முதல்விதியின் பயன்கள்

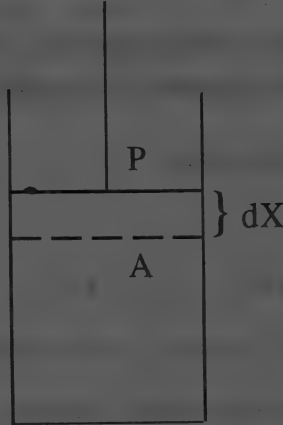
1) வெப்பத்திற்கும் வேலைக்குமிடையே உள்ள தொடர்பை நிலை நாட்டுகிறது.

(குறிப்பிட்ட அளவு வெப்பத்தைக் குறிப்பிட்ட அளவு வேலையாக மாற்ற முடியும் எனக் கூறுகிறது.)

2) வேலையோ, ஆற்றலோ புதிதாய் தோற்றுவிக்க முடியாது என உரைக்கிறது.

வேலை (Work)

உராய்வற்ற உந்து தண்டு பொருத்தப்பட்ட உருளை எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. A என்பது அதன் குறுக்கு வெட்டுப் பரப்பளவு. P என்பது உருளை மீது இயங்கும் அழுத்தம். அழுத்தம் dP என்னும் நுண்ணளவு குறைக்கப்படுகிறது. இதனால் dX என்னும் நுண்ணளவு பிஸ்டன் மேல் நோக்கி இடம் பெயர்கிறது. உள் அழுத்தம் $P - dP$ ஆகிறது.



உருளையிலுள்ள வாயு செய்யும் வேலை = விசை \times இடப்பெயர்ச்சி

$$dw = (P - dP) \times A \times dX \quad [\because f = P \times A]$$

$$= (P - dP) dV$$

$$= PdV - dPdV$$

இங்கு dP, dV புறக்கணிக்கத்தக்க மதிப்புடையது.

$$\therefore dW = PdV$$

வேலை, வழிசார்ந்த பண்பாகும். நிலைசார்ந்த பண்பல்ல, இதனைக் கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம்.

$$dw = PdV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$$

1) பருமன் மாறாதிருக்கும் போது $V_1 = V_2$ அல்லது $\Delta V = 0$ எனவே செய்யப்பட்ட வேலை,

$$w = P \times 0 = 0$$

எனவே பருமன் மாறாதிருக்கும் போது, வாயு சுற்றுப் புறத்தின் மீது வேலை எதுவும் செய்வதில்லை.

2) மாறா அழுத்தத்தில்

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$$

ΔV ன் குறியைப் பொருத்து, வேலை, w ன் குறி அமையும்.

i) பருமப் பொருக்கத்தின்போது அமைப்பு பருமப் பெருக்க வேலை செய்கிறது. இங்கு $V_2 > V_1$. $\therefore \Delta V = +ve$

$$\text{எனவே } w = +ve$$

ii) பருமச் சுருக்கத்தின்போது அமைப்பின் மேல் வேலை செய்யப்படுகிறது. இங்கு $V_2 < V_1$. $\therefore \Delta V = -ve$

எனவே $w = -ve$

3) $P = 0$ ஆக இருக்கும் போது. $P\Delta V = 0$. எனவே வெற்றிடத்தில் பருமப் பெருக்கமடைந்தால், அமைப்பு வேலை எதுவும் செய்வதில்லை.

4) P மாறக் கூடியதாக இருப்பின், வேலையினளவும், மாறக் கூடியது.

மேலே காணப்படும் எடுத்துக் காட்டுகளிலிருந்து, கொடுக்கப்பட்ட மாற்றத்தின்போது செய்யப்பட்ட வேலையினளவும், குறியும் வேலை செய்யப்படும் வழியைச் சார்ந்திருக்கிறது என்பது தெளிவாகிறது. ஆகவே வேலை நிலை சார்ந்த பண்பு அல்ல எனவும், வழி சார்ந்த பண்பு எனவும் தெளிவாகிறது.

வழிசார்ந்த பண்பான w ல் ஏற்படும் மிகச் சிறிய வேறுபாடு, dw ஒரு முழுமையான வகைக்கெழு அல்ல. எனவே dW ஐத் தொகைப் படுத்தினால் இரண்டு நிலைகளின் வேறுபாடு கிடைப்பதில்லை. தனி மதிப்பு கிடைக்கிறது.

$$\int_1^2 dW = w$$

வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதிப்படி

$$q = \Delta E + w$$

$$\text{அல்லது } q = \Delta E + P\Delta V$$

1) சுற்றுச் செயலுக்கு

$$\Delta E = 0$$

$$\therefore q = P\Delta V$$

2) தனித்த அமைப்பிற்கு

$$q = 0$$

$$\therefore P\Delta V = -\Delta E$$

3) கனஅளவு மாறாநிலையில் வெப்ப மாற்றம் (Heat change at constant volume)

$$q = \Delta E + P\Delta V$$

கனஅளவு மாறா நிலையில் $\Delta V = 0$

$$\therefore q_v = \Delta E$$

கனஅளவு மாறாநிலையில், அமைப்பு இயந்திர வேலை எதுவும் செய்வதில்லை. எனவே அமைப்பு உட்கொள்ளும் வெப்பம் அமைப்பின் உள்ளாற்றலை அதிகரிக்கப் பயன்படுகிறது.

4) அழுத்தம் மாறா நிலையில் வெப்பமாற்றம் (Heat change at constant pressure)

பெரும்பாலான வினைகள் திறந்த பாத்திரங்களில் நிகழ்த்தப்படுகின்றன. அழுத்தம் மாறாநிலையில் அமைப்பின் உள்ளடக்க வெப்பம் என்தால்பி எனப்படும். என்தால்பி உள்ளாற்றலுடன் கீழ்க்கண்டவாறு தொடர்பு கொண்டுள்ளது.

$$H = E + PV$$

இங்கு E , P , V ஆகியவை நிலை சார்ந்த பண்புகள், எனவே என்தால்பியும் நிலைசார்ந்த பண்பு. என்தால்பியின்

தனிமதிப்பைக் கணக்கிட முடியாது. அமைப்பு ஒரு நிலையிலிருந்து மற்றொரு நிலைக்கு மாறும் போது என்தால்பியில் ஏற்படும் மாறுதலைத் தான் கணக்கிட முடியும்.

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$= [E_2 + P_2 V_2] - [E_1 + P_1 V_1]$$

$$= (E_2 - E_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$= (E_2 - E_1) + P (V_2 - V_1) \quad [\because \text{மாறா அழுத்தத்தில் } P_2 = P_1 = P]$$

$$= \Delta E + P \Delta V$$

$$= q_p \quad [\because q_p = \Delta E + P \Delta V]$$

வரையறை

ஓர் அமைப்பின் என்தால்பி மாற்றம் ΔH , அழுத்தம் மாறா நிலையில், அழுத்தம் - கனஅளவு தொடர்பான வேலை மட்டும் செய்யும் போது அமைப்பு உட்கொள்ளும் வெப்பத்திற்குச் சமமாகும்.

ΔH ன் குறி

1) வெப்பம் உமிழ் வினைகளில், $H_1 > H_2$

$\therefore \Delta H$ மதிப்பு எதிர்க்குறியைப் பெறுகிறது.

2) வெப்பம் கொள் வினைகளில் $H_1 < H_2$

$\therefore \Delta H$ மதிப்பு நேர்க்குறியைப் பெறுகிறது.

ΔH , ΔE ஆகியவற்றிற்கிடையே உள்ள தொடர்பிற்கான சமன்பாடு.

வாயுக்கள் நல்லியல்புடையன வாயின்,

V_1, n_1 = வினைப்பொருட்களின் கனஅளவும், மோல்களின் எண்ணிக்கையும்,

V_2, n_2 = வினைப்பொருட்களின் கனஅளவும், மோல்களின் எண்ணிக்கையும்

அழுத்தம், வெப்பநிலை மாறாத சூழலில், வினைப் பொருட்கள், வினைப்பொருட்களுக்கான வாயுச் சமன்பாடுகள் முறையே,

$$P V_1 = n_1 RT \quad \dots \dots (1)$$

$$P V_2 = n_2 RT \quad \dots \dots (2)$$

சமன்பாடு இரண்டிலிருந்து சமன்பாடு 1ஐக் கழித்தால்

$$P (V_2 - V_1) = (n_2 - n_1) RT$$

$$P \Delta V = \Delta n RT$$

$$\text{ஆனால் } \Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

$$\therefore \Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

$$\Delta H = q_p \text{ மற்றும் } \Delta E = q_v$$

$$\therefore q_p = q_v + \Delta n RT$$

$$(q_p - q_v) = \Delta n RT \quad [\Delta n \text{ வாயுநிலையிலுள்ள}$$

வினைப்பொருட்களின் மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கும், வாயு நிலையிலுள்ள வினை பொருட்களின் மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கும் உள்ள வேறுபாடு]

$\Delta n = 0$ எனில், $q_p = q_v$

$\Delta n = +ve$ எனில், $q_p > q_v$

$\Delta n = -ve$ எனில், $q_p < q_v$

வெப்ப ஏற்புத்திறன் (Heat Capacity)

அமைப்பின் வெப்பநிலையை ஒரு டிகிரி உயர்த்துவதற்கு வேண்டிய வெப்பத்தினளவு அவ்வமைப்பின் வெப்ப ஏற்புத்திறன் எனப்படும்.

அமைப்பின் எடை ஒரு கிராம் எனில் சுயவெப்பம் (Specific heat) எனவும், ஒரு மோல் எனில் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன் (Molar heat capacity) எனவும் குறிப்பிடுகிறோம்.

திரவங்களுக்கும் திடப்பொருள்களுக்கும் துடுபடுத்தும்போது விரிவடையும் தன்மை குறைவு. எனவே வெப்ப ஏற்புத்திறன் அழுத்தத்தைப் பொறுத்தோ, கனஅளவைப் பொறுத்தோ மாறுவதில்லை. வாயுக்கள் துடுபடுத்தும்போது அதிகமாக விரிவடைவதால், அழுத்தம் அல்லது கனஅளவு மதிப்புக்களைக் குறிப்பிடல் இன்றியமையாதது ஆகிறது. எனவே வாயுக்களுக்கு இரு வெப்ப ஏற்புத்திறன்கள் உண்டு. அவை:

1) கன அளவு மாறா நிலையில் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன் (C_v)

2) அழுத்தம் மாறா நிலையில் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன் (C_p)

கனஅளவு மாறா நிலையில் ஒரு மோல் வாயுவின் வெப்பநிலையை ஒரு டிகிரி உயர்த்துவதற்குத் தேவையான வெப்பமானது கனஅளவு மாறாநிலையில் வாயுவின் மோலார் வெப்ப ஏற்புத் திறனாகும்.

அழுத்தம் மாறாநிலையில் ஒரு மோல் வாயுவின் வெப்பநிலையை ஒரு டிகிரி உயர்த்துவதற்குத் தேவையான வெப்பமானது அழுத்தம் மாறா நிலையின் வாயுவின் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறனாகும்.

வெப்பநிலையைப் பொறுத்து வெப்ப ஏற்புத்திறன் மாறும் தன்மை உடையது. எனவே இதன் மதிப்பை வகை உறுப்பாக (differential form) அமைக்கலாம். ∂q அளவு வெப்பத்தை உறிஞ்சுவதன் மூலம் 1 மோல் வாயுவின் வெப்பநிலையில் ∂T அளவு மாற்றம் ஏற்பட்டால் வாயுவின் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன்

$$C = \frac{\partial q}{\partial T}$$

மாறா கன அளவில் வெப்ப ஏற்புத்திறன்

$$\text{முதல்விதிப்படி, } \partial q = dE + PdV$$

$$= dE \quad [\because dV = 0]$$

இச்சமன்பாட்டை மாறா பருமனில் ∂T ஆல் வகுக்க

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$\therefore C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

அழுத்தம் மாறா நிலையில் மோலார் வெப்ப ஏற்புத் திறன், (C_p)

$$\therefore C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P$$

ஆனால் $\partial q = dE + PdV$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P = \left[\frac{dE + PdV}{dT} \right]_P = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_P$$

$$\therefore C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

C_v ன் மதிப்பு

பொதுவாக ஓர் அமைப்பின் உள்ளாற்றலை அளக்கமுடியாது. ஆனால் உள்ளாற்றலில் ஏற்படும் மாற்றத்தை அளக்க முடியும். சீர்மை வாயுக்களுக்கு அவற்றின் இயக்க ஆற்றலே உள்ளாற்றலாகும்.

மூலக்கூறுகளின் இயக்கக் கொள்கைப்படி

$$PV = \frac{1}{3} mNC^2 = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} mNC^2 = \frac{2}{3} E \quad \dots (1)$$

இங்கு m = பொருண்மை

N = அவோகாட்ரோ எண்

C = வர்க்க மூலத்திசை வேகம்

E = இயக்க ஆற்றல்

வாயுச் சமன்பாட்டின் படி

$$PV = nRT \quad \dots (2)$$

சமன்பாடு (1) மற்றும் (2) ஐ ஒப்பிட்டால்

$$\frac{2}{3}E = nRT$$

ஒரு மோல் வாயுவிற்கு,

$$\frac{2}{3}E = RT$$

$$\therefore E = \frac{3}{2}RT$$

E ன் இந்த மதிப்பை $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ என்ற சமன்பாட்டில் ஈடு செய்ய

$$C_v = \left[\frac{\partial \frac{3}{2} RT}{\partial T} \right]_V = \frac{3}{2} R$$

$$\therefore C_v = \frac{3}{2} R$$

அழுத்தம் மாறா நிலையில் ஒரு மோல் வாயுவின் வெப்பநிலையை ஒரு டிகிரி உயர்த்துவதற்குத் தேவையான வெப்பத்தினால், கனஅளவு மாறாநிலையில் ஒரு மோல் வாயுவின் வெப்பநிலையை ஒரு டிகிரி உயர்த்துவதற்குத் தேவையான வெப்பத்தினால் விட அதிகமாகும். அதாவது $C_p > C_v$ காரணம் வருமாறு :

வெப்ப இயக்கவியல் முதல்விதிப்படி, $dq = \delta W + dE = PdV + dl$. பருமன் மாறாச் செயல்முறையில் $dV = 0$ எனவே அமைப்பு பருமப் பெருக்க வேலை எதுவும் செய்வதில்லை. உள்ளாற்றலை, (ஒரு டிகிரி அளவிற்கு வெப்பநிலையை) அதிகரிக்கத் தேவையான வெப்ப ஆற்றலை மட்டும் உபயோகிக்கிறது. ஆனால் அழுத்தம்

மாறா செயல் முறையில், அமைப்பு பருமப் பெருக்க வேலை செய்வதற்குத் தேவையான ஆற்றலையும், உள்ளாற்றலை (ஒரு டிகிரி அளவிற்கு வெப்ப நிலையை) அதிகரிக்கத் தேவையான ஆற்றலையும் உட்கொள்கிறது. எனவே, $C_p > C_v$

C_p மற்றும் C_v க்கிடையே உள்ள தொடர்பு

$$\begin{aligned} \partial q &= PdV + dE && \dots \text{முதல்விதி} \\ &= PdV + C_v dT && \dots (1) \end{aligned}$$

ஒரு மோல் வாயுவிற்கான குறிக்கோள் நிலைச்சமன்பாடு

$$PV = RT$$

இதனை அழுத்தம் மாறா நிலையில் வகைப்படுத்தினால்

$$PdV = RdT \quad \dots (2)$$

சமன்பாடு (2) லிருந்து PdV மதிப்பைச், சமன்பாடு 1ல் பிரதியிட

$$\partial q = RdT + C_v dT \quad \dots (3)$$

சமன்பாடு (3)ஐ dT ஆல் அழுத்தம் மாறாநிலையில் வகுக்க

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P = R + C_v \quad \dots (4)$$

ஆனால்

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P = C_p$$

$$\therefore C_p = R + C_v$$

$$\text{அல்லது } C_p - C_v = R$$

மற்றுமோர் வழியில் C_p மற்றும் C_v க்கிடையே உள்ள தொடர்பை வருவித்தல்.

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P = \left\{ \frac{\partial [E + PV]}{\partial T} \right\}_P$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

$$\therefore C_p - C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad \dots (1)$$

E நிலைசார்பண்பு. இதன் மதிப்பு P, T, V ஆகியவற்றில் 2 மாறிகளைப் பொறுத்திருக்கும். எனவே

$$E = f(V, T)$$

$$\therefore dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \quad \dots (2)$$

இச்சமன்பாட்டை மாறா அழுத்தத்தில் dT ஆல் வகுக்க,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad \dots (3)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad \text{மதிப்பை சமன்பாடு 1ல் பிரதியிட,}$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_V \quad \dots (4)$$

சீர்மை வாயுவிற்கு $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$

$$\therefore C_p - C_v = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \dots (5)$$

ஒரு மோல் சீர்மை வாயுவிற்கு

$$PV = RT$$

இச்சமன்பாட்டை மாறா அழுத்தத்தில் வெப்ப நிலையைப் பொருத்து வகைப்படுத்தினால்

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R$$

$$\therefore C_p - C_v = R \text{ ஆகும்.}$$

C_v ன் மதிப்பு $3/2 R$ ஆக இருப்பதால்

$$C_p = R + C_v = R + \frac{3}{2} R$$

$$= \frac{5}{2} R$$

ஆர்கான் போன்ற அணுக்கட்டமைப்பு எண் ஒன்றாக உள்ள வாயுக்களுக்கு, C_p , C_v க்கிடையேயுள்ள விகிதம்,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5/2R}{3/2R} = \frac{5}{3} = 1.67 \text{ ஆகும்}$$

அணுக்கட்டமைப்பு எண் இரண்டாக உள்ள வாயுக்களுக்கு C_p / C_v விகிதம்

அணுக்கட்டமைப்பு எண் இரண்டாக உள்ள O_2 போன்ற வாயுக்களுக்கும், அணுக்கட்டமைப்பு எண் இரண்டிற்கு மேலுள்ள CH_4 போன்ற வாயுக்களுக்கும் உட்கொள்ளப்பட்ட ஆற்றல் இயக்க ஆற்றலை அதிகரிப்பதற்கு மட்டுமல்லாமல், சுழற்சி ஆற்றலையும் (rotational energy) அதிர்வு ஆற்றலையும் (vibrational energy) அதிகரிப்பதற்கும் பயன்படுகிறது.

ஈரணு வாயுக்களுக்கு C_p , C_v மதிப்பு 2 கலோரி அளவு, சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு ஆற்றல்களை அதிகரிப்பதற்குப் பயன்படுகிறது.

$$\therefore \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}R + 2}{\frac{3}{2}R + 2} = 1.4$$

பல அணு (polyatomic) வாயுக்களுக்கு இந்த அதிகரிப்பு 4 கலோரிகள் ஆகும்.

$$\therefore \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}R + 4}{\frac{3}{2}R + 4} = 1.3$$

இயல்பு வாயுக்களில் C_p க்கும் C_v க்குமிடையே உள்ள தொடர்பு

$$q = f(V, T)$$

இதனைப் பகுதி வகைப்படுத்தலுக்குட்படுத்தினால்

$$dq = \left(\frac{\partial q}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V dT \quad \dots (1)$$

$$\text{ஆனால் } dS = \frac{dq}{T}$$

இங்கு dS என்ட்ரோபி மாற்றம்

dq உட்கொள்ளப்படும் ஆற்றல்

$$\therefore TdS = dq$$

இச்சமன்பாட்டை வெப்பம் மாறா நிலையில் dV ஆல் வகுக்க,

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial q}{\partial V} \right)_T$$

இதனைச் சமன்பாடு (1)ல் பிரதியிட

$$\begin{aligned} dq &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V dT \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + C_v dT \quad \left[\because \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V = C_v \right] \end{aligned}$$

சமன்பாடு (2) ஐ மாறா அழுத்தத்தில் dT ஆல் வகுக்க

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + C_v \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_P$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + C_v$$

$$\therefore C_p - C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

மாக்ஸ்வெல்லின் தொடர்புப்படி,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{ஆகும்}$$

$$\therefore C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \dots\dots (3)$$

a) வாண்டர் வால்ஸ் வாயுக்களுக்கு

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (v - b) = RT$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) = \frac{RT}{(v - b)} \quad \dots\dots (4)$$

சமன்பாடு (4) ஐ மாறா கனஅளவில் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து வகைப்படுத்தும் போது,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{v - b}$$

$$b) \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (v - b) = RT$$

$$P_v - P_b + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$$

$$P_v - P_b + \frac{a}{V} = RT \quad \left[\frac{ab}{V^2} \text{ புறக்கணிக்கத்தக்கது} \right]$$

சமன்பாடு (5) ஐ மாறா அழுத்தத்தில் வெப்பநிலையை பொறுத்து வகைப்படுத்தினால்

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \frac{a}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[P - \frac{a}{V^2} \right] = R$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P - \frac{a}{V^2}} \quad \dots\dots (5)$$

$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை சமன்பாடு (3) ல் புகுத்தினால்,

$$C_p - C_v = T \times \frac{R}{V - b} \times \frac{R}{P - \frac{a}{V^2}}$$

$$= \frac{RT}{V - b} \times \frac{R}{P - \frac{a}{V^2} - \frac{a}{V^2} + \frac{a}{V^2}}$$

$$= \frac{RT}{V - b} \times \frac{R}{P + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^2}}$$

ஆனால் $P + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{(v-b)}$

$$\therefore C_p - C_v = \frac{RT}{v-b} \times \frac{R}{\frac{RT}{v-b} - \frac{2a}{V^2}}$$

$$= \frac{RT}{v-b} \times \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a \times RT (v-b)}{V^2 \times RT (v-b)}}$$

$$= \frac{RT}{v-b} \times \frac{R}{\frac{RT}{V-b} \left[1 - \frac{2a (v-b)}{V^2 \times RT} \right]}$$

$$= \frac{R}{1 - \frac{2a (v-b)}{RT V^2}} \quad [\text{இங்கு } b \text{ ஐப் புறக்கணித்தால்}]$$

$$= \frac{R}{1 - \frac{2av}{RT V^2}} = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RT V}}$$

$$= \frac{R}{\frac{RTV - 2a}{RTV}} = R \left[\frac{RTV}{RTV - 2a} \right]$$

$$= R \left[\frac{RTV - 2a + 2a}{RTV - 2a} \right]$$

$$= R \left[\frac{RTV - 2a}{RTV - 2a} + \frac{2a}{RTV - 2a} \right]$$

$$= R \left[1 + \frac{2a}{RTV - 2a} \right]$$

(Denominator) உள்ள $2a$ ன் மதிப்பு மிகச்சிறிய அளவு எனக் கொண்டால்.

$$C_p - C_v = R \left[1 + \frac{2a}{RTV} \right]$$

ஆனால் $V = \frac{RT}{P}$

$$\therefore C_p - C_v = R \left[1 + \frac{2aP}{RT \times RT} \right]$$

$$= R + \frac{2aP}{RT^2}$$

குறிக்கோள் நிலை வாயுக்களுக்கு $C_p - C_v = R$

மெய்யான அல்லது இயல்பு வாயுக்களுக்கு

$$C_p - C_v = R + \frac{2aP}{RT^2}$$

வெப்பநிலை மாறா மீள் செயல் முறையில் சீர்மை வாயு விரிவடையும் போது செய்யப்பட்ட வேலைக்கான சமன்பாடு
(Work done in Isothermal reversible expansion of an ideal gas)

உராய்வற்ற உந்து தண்டு பொருத்தப்பட்ட, வெப்பத்தை நன்கு கடத்தும் தன்மை வாய்ந்த உருளையில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட வாயுவே அமைப்பாகும்.

வாயுவின் அழுத்தம் P , வெளி அழுத்தம் $P - dP$. வெளி அழுத்தம் நுண்ணளவு குறைவதால் மிகவும் மெதுவாக வாயு விரிவடையும். dV என்பது கனஅளவில் ஏற்படும் நுண்ணளவு அதிகரிப்பு. சீர்மை வாயுவிற்கு மாறா வெப்பநிலையில் உள்ளாற்றல் மாறாது.

$$\therefore \Delta E = 0$$

வெப்ப இயக்கவியல் முதல் விதிப்படி, $Q = W + \Delta E$ மாறா வெப்பநிலையில். $Q = W$ எனவே மாறா வெப்பநிலையில் வாயு செய்யும் வேலை முற்றிலும் உறிஞ்சப்படும் வெப்பத்தினாலேயாகும்.

செய்யப்பட்ட வேலை $dw = PdV$ ஆகும்
(மீள் செயல் முறையில்)

இதனை ஆரம்ப, முடிவு கன அளவுகளான V_1 மற்றும் V_2 க்கிடையே தொகைப்படுத்தினால் வாயு செய்யும் வேலையின் மதிப்புக் கிடைக்கும்.

$$w = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

வாயுக்களின் n மோல்களுக்கு

$$PV = nRT \quad \text{அல்லது} \quad P = \frac{nRT}{V}$$

$$\therefore w = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$= nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{பாயில் விதிப்படி} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$W = 2.303 nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

வெப்பநிலை மாறா நிலையில், $q = w$

$$\therefore q = w = 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1} = 2.303 nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

1 மோலுக்கு,

$$\therefore q = w = 2.303 RT \log \frac{V_2}{V_1} = 2.303 RT \log \frac{P_1}{P_2}$$

வெப்பநிலை மாறா மீளாச் செயல் முறையில் செய்யப்பட்ட வேலையினளவு (Work done in isothermal irreversible process)

எடையற்ற, உராய்வற்ற உந்து தண்டு பொருத்தப்பட்ட உருளையில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட வாயு வெப்பநிலை மாறா மீளாச் செயல் முறையில் விரிவடைவதாகக் கொள்வோம்.

மிக விரைவாக வாயு விரிவடைய வெளி அழுத்தம் வாயுவின் அழுத்தத்தைவிட மிகக் குறைவாக இருத்தல் வேண்டும். P_1 அழுத்தத்திலிருந்து P_2 ஆக வெளி அழுத்தம் துரிதமாகக் குறைக்கப்படுவதாகக் கொள்வோம். எனவே P_2 என்ற வெளி அழுத்தத்திற்கு எதிராக வாயு பருமப் பெருக்க வேலை செய்கிறது.

$$dW_{\text{irrev}} = P_2 dV$$

இச்சமன்பாட்டைத் தொகைப்படுத்த

$$W_{\text{irrev}} = P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$= P_2 (V_2 - V_1)$$

n மோல் வாயுவின் அழுத்தம், பருமன் ஆகியவை விரிவடைவதற்கு முன்னும், விரிவடைந்த பின்னும் P_1 , V_1 , மற்றும் P_2 , V_2 ஆக உள்ளது ஆரம்ப நிலைக்கு வாயுச் சமன்பாடு,

$$P_1 V_1 = nRT$$

முடிவு நிலைக்கு

$$P_2 V_2 = nRT$$

$$\therefore V_1 = \frac{nRT}{P_1} \quad \text{மற்றும்} \quad V_2 = \frac{nRT}{P_2}$$

$$W_{\text{irrev}} = P_2 \left[\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right]$$

$$W_{\text{irrev}} = nRT \left[1 - \frac{P_2}{P_1} \right]$$

மீளும் செயல் முறையில் செய்யப்பட்ட வேலை, மீளாச் செயல் முறையில் செய்யப்பட்ட வேலையை விட அதிகம் என நிரூபித்தல் (அதாவது $W_{\text{rev}} > W_{\text{irrev}}$ என நிரூபித்தல்)

$$W_{\text{irrev}} = nRT \left[1 - \frac{P_2}{P_1} \right] \quad \dots\dots (1)$$

$$W_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= nRT \ln \left(1 - 1 + \frac{P_1}{P_2} \right)$$

$$= nRT \ln \left[1 - \left(1 - \frac{P_1}{P_2} \right) \right]$$

$$= nRT \left[\frac{P_1}{P_2} - 1 \right] \quad \dots\dots (2)$$

$$\left[\ln(1-X) = -X - \frac{X^2}{2} - \frac{X^3}{3} - \dots \right]$$

X மதிப்பு குறைவாக இருக்கும் போது $\ln(1-X) = -X$

சமன்பாடு (2) லிருந்து சமன்பாடு (1) ஐக் கழிக்க,

$$W_{\text{rev}} - W_{\text{irrev}} = nRT \left[\frac{P_1}{P_2} - 1 \right] - nRT \left[1 - \frac{P_2}{P_1} \right]$$

$$= nRT \left[\frac{P_1}{P_2} - 1 - 1 + \frac{P_2}{P_1} \right]$$

$$= nRT \left[\frac{P_1}{P_2} - 2 + \frac{P_2}{P_1} \right]$$

$$= nRT \left[\frac{P_1^2 - 2P_1P_2 + P_2^2}{P_1P_2} \right]$$

$$= nRT \left[\frac{(P_1 - P_2)^2}{P_1P_2} \right]$$

$(P_1 - P_2)^2$ எப்பொழுதும் நேர்க்குறியுடையது. எனவே

$$W_{\text{rev}} - W_{\text{irrev}} = +ve$$

OR

$$W_{\text{rev}} > W_{\text{irrev}}$$

வெப்பம் மாறாச் செயல் முறைகள் (Adiabatic Process)

வெப்பம் மாறாச் செயல்களில் வெப்பநிலை மாறும். அமைப்பிற்கும் சுற்றுப்புறத்திற்குமிடையே வெப்பப் பரிமாற்றம் இராது.

எனவே உராய்வில்லா உந்து தண்டு பொருத்தப்பட்ட உருளை வெப்பக் காப்பிடப் பட்டிருக்கும். வெப்பம் மாறா விரிவடைதலின் போது வெப்பநிலை குறையும். வெப்பம் மாறாச் சுருக்கத்தின் போது வாயுவின் வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்.

வாயுவின் அழுத்தத்தை விட வெளி அழுத்தம் நுண்ணளவு குறைக்கப்பட்டால் மிக மெதுவாக வாயு விரிவடையும். கலன் வெப்பக் காப்பிடப்பட்டிருந்தால் விரிவடைதல் வேலைக்கு வேண்டிய ஆற்றலை அமைப்பின் உள்ளாற்றலிலிருந்து அமைப்பு பெற்றுக் கொள்கிறது. எனவே அமைப்பின் வெப்பநிலை குறைகிறது. மீள்முறையில் செயல் நிகழ்வதால் உடனே சமநிலை எய்தப்படும். வெப்ப இயக்கவியல் முதல் விதிப்படி,

$$dE = \partial q - \partial W$$

வெப்பம் மாறாச் செயல் முறையில் $\partial q = 0$

எனவே $dE = -\partial W$ அல்லது $\partial W = -dE$

ஒரு நுண்ணளவு மாற்றத்தின் போது செய்யப்படும் வேலை $\partial W = PdV$

dV என்பது கன அளவில் ஏற்படும் நுண்ணளவு மாற்றம்.

$$\therefore \partial W = -dE = PdV$$

வெப்ப ஏற்புத்திறன் வரையறைபடி,

$$\therefore C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad \text{அல்லது} \quad dE = C_v dT$$

எனவே,

$$PdV = -C_v dT$$

ஒரு மோல் சீர்மை வாயுவிற்கு, $P = \frac{RT}{V}$

$$\therefore \frac{RT}{V} dV = -C_v dT$$

$$R \frac{dV}{V} = -C_v \frac{dT}{T}$$

கன அளவு V_1 லிருந்து V_2 விற்கும், வெப்பநிலை T_1 லிருந்து T_2 விற்கும் மாறுவதால், இச்சமன்பாட்டை V_1, V_2 மற்றும் T_1, T_2 எல்லைக்களுக்கிடையே தொகைப் படுத்த வேண்டும்.

$$-R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$-R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

ஆனால் $R = C_p - C_v$

$$\therefore (C_p - C_v) \ln \frac{V_1}{V_2} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{(C_p - C_v)}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2} = \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2} = \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \dots (1)$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

அல்லது $TV^{\gamma-1}$ மாறிலி

$$\text{மேலும் } P_1 V_1 = RT_1, P_2 V_2 = RT_2$$

$$\text{எனவே } \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$\frac{T_2}{T_1}$ ன் மதிப்பைச் சமன்பாடு 1ல் பிரதியிட,

$$\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$$

$$\text{அல்லது } \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \times \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma}$$

$$P_2 V_2^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma}$$

அல்லது $PV^{\gamma} = \text{மாறிலி}$

$$V_1 = \frac{RT_1}{P_1} \text{ மற்றும் } V_2 = \frac{RT_2}{P_2}$$

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma$$

$$P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} \right)^\gamma = P_1 \left(\frac{RT_1}{P_1} \right)^\gamma$$

$$\text{அல்லது } P_2^{(1-\gamma)} T_2^\gamma = P_1^{(1-\gamma)} T_1^\gamma$$

$$\text{அல்லது } P^{(1-\gamma)} T^\gamma \text{ மாறிலி}$$

எனவே வெப்பம் மாறா மீள் செயலில்

$$T, V - \text{தொடர்பு } TV^{\gamma-1} = \text{மாறிலி}$$

$$P, V - \text{தொடர்பு } PV^\gamma = \text{மாறிலி}$$

$$P, T - \text{தொடர்பு } P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{மாறிலி}$$

வெப்பம் மாறா மீள் செயல் முறையில் சீர்மை வாயு விரிதலின் போது நடக்கும் வேலை

$$PV^\gamma = \text{மாறிலி}$$

இச்சமன்பாட்டை வகைப்படுத்தினால்,

$$\gamma PV^{\gamma-1} dV + V^\gamma dP = 0 \quad \dots\dots (1)$$

சமன்பாடு (1) ஐ $V^{\gamma-1}$ ஆல் வகுக்க.

$$\gamma PdV + VdP = 0$$

$$\therefore VdP = -\gamma PdV \quad \dots\dots\dots (2)$$

சீர்மை வாயுவிற்கு $PV = nRT$

இதனை வகைப்படுத்த

$$PdV + VdP = nRdT \quad \dots\dots\dots (3)$$

VdP க்குப் பதிலாகச் சமன்பாடு (2) லிருந்து பிரதியிட

$$PdV - \gamma PdV = nRdT$$

$$PdV (1 - \gamma) = nRdT$$

$$\therefore PdV = \frac{nRdT}{1 - \gamma}$$

$$\text{மேல்மட்ட வேலை } W_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nRdT}{1 - \gamma}$$

$$\therefore W_{\max} = \frac{nRT_2 - nRT_1}{1 - \gamma}$$

$$\text{அல்லது } W_{\max} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1 - \gamma}$$

$$\text{அல்லது } W_{\max} = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$$

இயல்பு வாயுக்களுக்கு வெப்பநிலை மாறா மீள் செயல் முறை விரிதலின் போது நிகழும் வேலை (Work done is isothermal reversible expansion of a real gas)

இயல்பு வாயுக்களுக்கான வாண்டர்வால்ஸ் சமன்பாடு,

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right) (v - nb) = nRT$$

இதனைச் சிறிது மாற்றி அமைத்தால்

$$P + \frac{an^2}{V^2} = \frac{nRT}{v - nb}$$

அல்லது $P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$

$$PdV = \left[\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \right] dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \right] dV$$

$$\therefore W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V - nb} dV - \int_{V_1}^{V_2} \frac{an^2}{V^2} dV$$

$$= nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2 \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right]$$

$$= 2.303 nRT \log \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2 \left[\frac{V_1 - V_2}{V_1 V_2} \right]$$

$$W = 2.303 nRT \log \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2 \left[\frac{V_1 - V_2}{V_1 V_2} \right]$$

இயல்பு வாயுக்களில் உள்ளாற்றல் மாற்றம்

வாண்டர்வால்ஸ் சமன்பாட்டில் $\frac{an^2}{V^2}$ என்பது அக அழுத்தத்தைக்

குறிக்கும். அக அழுத்தம் என்பது $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ ஆகும்.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{an^2}{V^2}$$

$$dE = \frac{an^2}{V^2} dV$$

$$\int_{E_1}^{E_2} dE = an^2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2}$$

$$(E_2 - E_1) = -an^2 \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right]$$

$$\Delta E = -an^2 \left[\frac{V_1 - V_2}{V_1 V_2} \right]$$

என்தால்பி மாற்றம்

$$H = E + PV$$

ஆரம்ப நிலையில் என்தால்பி,

$$H_1 = E_1 + P_1 V_1$$

$$\text{முடிவு நிலையில், } H_2 = E_2 + P_2 V_2$$

என்தால்பி மாற்றம்

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\Delta H = (E_2 + P_2 V_2) - (E_1 + P_1 V_1)$$

$$= (E_2 - E_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$= \Delta E + (P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad \dots\dots (1)$$

n மோல்களுக்கான வாண்டர்வால்ஸ் சமன்பாடு

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \dots\dots (2)$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

இருபுறமும் V ஆல் பெருக்க,

$$PV = \frac{nRTV}{V - nb} - \frac{an^2}{V}$$

ஆரம்ப நிலையில்

$$P_1 V_1 = \frac{nRTV_1}{V_1 - nb} - \frac{an^2}{V_1}$$

முடிவு நிலையில்

$$P_2 V_2 = \frac{nRTV_2}{V_2 - nb} - \frac{an^2}{V_2}$$

$$\Delta H = \Delta E + [P_2 V_2 - P_1 V_1]$$

$$= \Delta E + \left[\frac{nRTV_2}{V_2 - nb} - \frac{an^2}{V_2} \right] - \left[\frac{nRTV_1}{V_1 - nb} - \frac{an^2}{V_1} \right]$$

$$= \Delta E + nRT \left[\frac{V_2}{V_2 - nb} - \frac{V_1}{V_1 - nb} \right] + an^2 \left[\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right] \dots (3)$$

இங்கு

$$\frac{V_2}{V_2 - nb} - \frac{V_1}{V_1 - nb} = \frac{V_2 (V_1 - nb) - V_1 (V_2 - nb)}{(V_2 - nb) (V_1 - nb)}$$

$$= \frac{V_2 V_1 - V_2 nb - V_1 V_2 + V_1 nb}{(V_2 - nb) (V_1 - nb)}$$

$$= \frac{nb (V_1 - V_2)}{(V_2 - nb) (V_1 - nb)}$$

$$= \frac{nb (V_1 - nb + nb - V_2)}{(V_2 - nb) (V_1 - nb)}$$

$$= nb \left[\frac{V_1 - nb}{(V_2 - nb) (V_1 - nb)} - \frac{V_2 - nb}{(V_2 - nb) (V_1 - nb)} \right]$$

$$= nb \left[\frac{1}{V_2 - nb} - \frac{1}{V_1 - nb} \right] \dots\dots (4)$$

சமன்பாடு (4) மற்றும் (3) லிருந்து,

$$\Delta H = \Delta E + n^2 RTb \left[\frac{1}{V_2 - nb} - \frac{1}{V_1 - nb} \right] - an^2 \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right] \dots (5)$$

ΔE மதிப்பை சமன்பாடு (5) ல் பதிலிட

$$\begin{aligned} \Delta H &= -an^2 \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right] + n^2 RTb \left[\frac{1}{V_2 - nb} - \frac{1}{V_1 - nb} \right] - an^2 \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right] \\ &= n^2 RTb \left[\frac{1}{V_2 - nb} - \frac{1}{V_1 - nb} \right] - 2an^2 \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right] \end{aligned}$$

$$\Delta H = n^2 RTb \left[\frac{1}{V_2 - nb} - \frac{1}{V_1 - nb} \right] - 2an^2 \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right]$$

இயல்பு வாயுக்களில் q மதிப்பு

$$q = \Delta E + W$$

$$\text{ஆனால் } \Delta E = -an^2 \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right] \text{ மற்றும்}$$

$$W = 2.303 nRT \log \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2 \left[\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right]$$

$$q = -an^2 \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right] + 2.303nRT \log \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2 \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right]$$

$$= 2.303 nRT \log \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}$$

$$q = 2.303 nRT \log \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}$$

வெப்பம் மாறா வெப்பநிலை மாறாப் பருமப் பெருக்க வேலகளை ஒப்பிடுதல்

ஆரம்ப பருமன், அழுத்தம் முறையே V_1, P_1 லிருந்து முடிவு நிலையில் ஒத்த பருமன் V_t க்கு ஐசோதெர்மல் மற்றும் அடியபாட்டிக் முறைகளில் பருமப் பெருக்கம் அடைவதாகக் கொள்வோம். ஐசோதெர்மல் மாற்றத்தில் முடிவு அழுத்தம் P_{iso} எனவும், அடியோபாட்டிக் மாற்றத்தில் முடிவு அழுத்தம் P_{adia} எனவும் கொள்வோம்.

$P_1 V_1 = P_{iso} V_t$ வெப்பநிலை மாறாச் செயல் முறைக்கு

$P_1 V_1^\gamma = P_{adia} V_t^\gamma$ வெப்பம் மாறாச் செயல் முறைக்கு

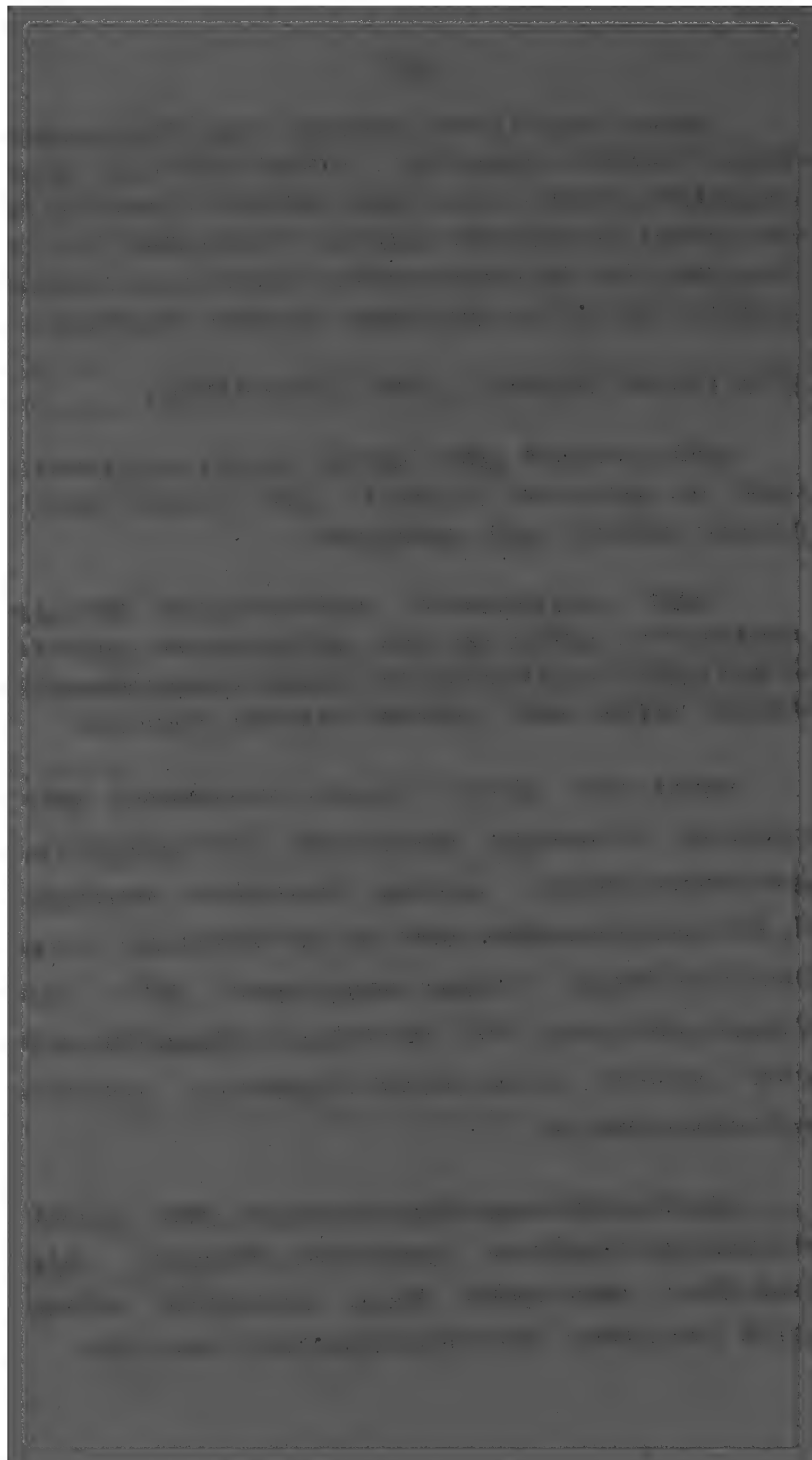
$$\frac{V_t}{V_1} = \frac{P_1}{P_{iso}} \quad \text{மற்றும்} \quad \left(\frac{V_t}{V_1} \right)^\gamma = \frac{P_1}{P_{adia}}$$

செயல் முறை பருமப் பெருக்கமாக உள்ளதால்,

$$V_t > V_1 \quad \text{மேலும்} \quad \gamma > 1$$

$$\therefore \left(\frac{V_t}{V_1} \right)^\gamma > \frac{V_t}{V_1}$$





வெப்பம் மாறாச் செயல் முறையில், பருமப் பெருக்கத்தின் போது வெப்பநிலை குறைகிறது. சார்லஸ் விதிப்படி, மாறா அழுத்தத்தில் வாயுவின் பருமன் அதன் தனி வெப்ப அளவையுடன் நேர் விகிதப் பொருத்தத்தில் இருக்கும். வெப்பநிலை மாறாச் செயல்முறையின் வெப்பநிலையைவிட, வெப்பம் மாறாச் செயல் முறையில் வெப்பநிலை குறைவதால் பருமனும் குறைகிறது.

ஜூல் தாம்ஸன் விளைவு (Joule Thomson effect)

ஜூல், தாம்ஸன் ஆகிய இருவரும் இயல்பு வாயுக்களைப் பற்றிப் பல ஆய்வுகளை நடத்தினர். இதன் முடிவாக ஜூல் - தாம்ஸன் விளைவு பற்றி அறிவித்தனர்.

“அதிக அழுத்தமுள்ள பகுதியிலிருந்து குறைந்த அழுத்தமுள்ள பகுதிக்கு ஒரு வாயு நுணுதுணைகள் வழியாகச் சென்று பருமப் பெருக்கமடையும் போதெல்லாம் வெப்பநிலையில் ஏற்படும் மாற்றம் ஜூல் - தாம்ஸன் விளைவு எனப்படும்.”

ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் போன்ற வாயுக்களைத் தவிர மற்றெல்லா வாயுக்களும் ஜூல்-தாம்சன் விளைவின் போது, குளிர்ச்சியடைகின்றன. அதாவது, வெப்பநிலை குறைகிறது. H_2 , He போன்ற வாயுக்கள் ஜூல் தாம்சன் விளைவின் போது வெப்பமடைகின்றன. எனினும் ஹைட்ரஜனை $-80^{\circ}C$ க்குக் கீழேயும், ஹீலியத்தை $-240^{\circ}C$ க்குக் கீழேயும் எடுத்துக் கொண்டு ஜூல் தாம்சன் விளைவிற்குட்படுத்தினால் அவையும் குளிர்ச்சியடைகின்றன.

எந்த வெப்பநிலைக்குக் கீழ் ஒரு வாயுவை ஜூல் - தாம்சன் விளைவிற்குட்படுத்தினால் குளிர்ச்சியடைகின்றதோ, அந்த வெப்பநிலை அவ்வாயுவின் திருப்பு வெப்பநிலை அல்லது புரட்டு வெப்பநிலை (Inversion temperature) எனப்படும்.

நல்லியல்பு வாயுக்கள் ஜூல் - தாம்சன் வினாவின்போது குளிர்ச்சி அடைவதும் இல்லை வெப்பமடைவதும் இல்லை. நல்லியல்பு வாயுக்களில் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே கவர்ச்சி விசை இல்லை. எனவே பருமப் பெருக்கத்தின்போது எந்த ஒரு விசையையும் எதிர்த்து வேலை செய்ய வேண்டிய அவசியம் இல்லை. எனவே செய்யப்பட்ட வேலையின்போது பூஜ்யமாகும். வெப்பம் மாறாச் செயல் முறையில் $q = 0$

$$\text{முதல் விதிப்படி } q = W + \Delta E$$

$$\therefore \Delta E = 0$$

எனவே

மாறா வெப்பநிலையில் ஒரு குறிப்பிட்ட நிறையுள்ள நல்லியல்பு வாயுக்களின் உள்ளாற்றல் பருமனைப் பொறுத்திருப்பது இல்லை.

$$\text{அதாவது, } \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

ஆகவே நல்லியல்பு வாயுக்களுக்கு,

$$1) PV = \text{மாறிலி} \dots (\text{மாறா வெப்பநிலையில்})$$

$$2) \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

என்ற சமன்பாடுகள் பொருந்தும்.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \text{ அக அழுத்தத்தைக் குறிக்கும். இயல்பு வாயுக்களுக்கு}$$

அக அழுத்தம்,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{an^2}{V^2}$$



THE
JOURNAL
OF
THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
OF GREAT BRITAIN AND IRELAND
VOLUME 17, PART 1
1887
PUBLISHED BY THE INSTITUTE
21, BEDFORD SQUARE, LONDON, W.C.1
1887

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + C_p dT = 0$$

$$C_p dT = - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\text{அல்லது} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$\boxed{\mu_{JT} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{C_p}}$$

நல்லியல்பு வாயுக்களுக்கு ஜூல்-தாம்சன் குணகத்தின் மதிப்பு

$$\mu_{JT} = - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$= - \frac{1}{C_p} \left[\frac{\partial (E + PV)}{\partial P} \right]_T$$

$$= - \frac{1}{C_p} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial PV}{\partial P}\right)_T \right]$$

$$= - \frac{1}{C_p} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial RT}{\partial P}\right)_T \right]$$

நல்லியல்பு வாயுக்களுக்கு,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0, PV = RT$$

$$\mu_{JT} = - \frac{1}{C_p} [0 + 0]$$

$$\mu_{J,T} = 0$$

இயல்பு வாயுக்களுக்கு μ_{JT} மதிப்பைக் கண்டறிதல்

ஒரு மோல் வாயுவிற்கு வான்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(v - b) = RT \dots (1)$$

$$PV + \frac{a}{V} - Pb - \frac{ab}{V^2} = RT$$

$$PV + \frac{a}{V} - Pb = RT \left[\frac{ab}{V^2} \text{ புறக்கணிக்கத்தக்கது} \right]$$

$$PV = RT - \frac{a}{V} + Pb$$

$$V = \frac{RT}{P} - \frac{a}{PV} + b$$

$$= \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b \dots (2)$$





$$\text{ஆனால் } \mu_{JT} = - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$$

$$= \frac{1}{C_p} \left[\frac{2a}{RT} - b \right]$$

எனவே இயல்பு வாயுக்களுக்கு,

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{2a}{RT} - b \right]$$

$$1. \quad \frac{2a}{RT} = b \text{ ஆக இருக்கும் போது } (\mu_{JT} = 0)$$

ஜூல்தாம்சன் விளைவின் போது வாயு வெப்பமடைவதும் இல்லை, குளிர்ச்சி அடைவதும் இல்லை. $\mu_{JT} = 0$ ஆக உள்ள வெப்பநிலை ஜூல் தாம்சன் திருப்பு வெப்பநிலை அல்லது புரட்டு வெப்பநிலை (Inversion temperature) எனப்படும். இதனை T_i எனக் குறிக்கிறோம்.

$$\therefore T_i = \frac{2a}{Rb} \quad \text{ஆகும்}$$

$$\text{எனவே திருப்பு வெப்பநிலையில் } \frac{2a}{RT_i} = b \quad \text{ஆகும்}$$

$$2) \quad \frac{2a}{RT} > b \quad \text{ஆக இருக்கும்போது, அதாவது,}$$

$$\frac{2a}{RT} > \frac{2a}{RT_i} \quad \text{அதாவது, } T < T_i, \mu_{JT} = +ve$$

எனவே திருப்பு வெப்பநிலைக்குக் கீழ் ஜூல் - தாம்சன் விளைவின் போது வாயு குளிர்ச்சி அடைகிறது.

$$3) \frac{2a}{RT} < b \quad \text{ஆக இருக்கும்போது, அதாவது,}$$

$$\frac{2a}{RT} < \frac{2a}{RT_i} \quad \text{அதாவது,} \quad T > T_i, \quad \mu_{JT} = -ve$$

எனவே திருப்பு வெப்பநிலைக்கு மேல் ஜூல் - தாம்சன் விளைவின் போது வாயு வெப்பமடைகிறது.

தீர்வு செய்யப்பட்ட கணக்குகள்

1. 27^0C வெப்பநிலையில் ஒரு மோல் லட்சிய வாயு, வெப்பநிலை மாறா மீளும் செயல் முறையில் 5 லிட்டரிலிருந்து 10 லிட்டராகப் பருமப் பெருக்கம் அடைகிறது. இந்த மாற்றத்தின் போது, Q , W , ΔE மற்றும் ΔH மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

$$\left. \begin{array}{l} \text{வெப்பநிலை மாறா மீளும் செயல்} \\ \text{முறையில் செய்யப்பட்ட வேலை} \end{array} \right\} = 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{இங்கு} \quad n = 1. \quad R = 8.314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$T = 27 + 273 = 300^0\text{K}, \quad V_2 = 10, \quad V_1 = 5$$

$$\therefore W = 2.303 \times 8.314 \times 300 \log \frac{10}{5}$$

$$= 2.303 \times 8.314 \times 300 \times 0.3010$$

$$= 1729 \text{ J / மோல்}$$



[Faint, illegible text covering the majority of the page, possibly bleed-through from the reverse side.]

(10) - (10)

Page 10 of 10

1010 1-1-11 1010/10

$$\therefore w = 4 \times 8.314 \times 273.15 \left[1 - \frac{0.2}{5} \right]$$

$$= 4 \times 8.314 \times 273.15 \times 0.96$$

$$= 8720 \text{ J.}$$

லட்சிய வாயுவிற்கு வெப்பநிலை மாறா செயல் முறையில்

$$dT = 0, \therefore \Delta E = 0; \Delta H = 0.$$

$$\Delta E = Q - W = 0$$

$$\therefore q = w = 8720 \text{ J.}$$

5) வாண்டர் வாலின் வாயு ஒன்று 0°C ல், வெப்பநிலை மாறா மீளும் செயல் முறையில் 1 லிட்டரிலிருந்து 50 லிட்டராகப் பருமப் பெருக்கம் அடையும்போது, $q, w, \Delta E$ மற்றும் ΔH மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக.

$$\begin{aligned} (\text{இங்கு } a = 6.5 \text{ atm l}^2 \text{ mol}^{-2}, \quad b = 0.056 \text{ litre / mole,} \\ R = 0.082 \text{ l.atm. dg}^{-1} \text{ mol}^{-1}.) \end{aligned}$$

வாண்டர்வாலின் வாயுக்களுக்கு வெப்பநிலை மாறாப் பருமப் பெருக்கத்தின் போது செய்யப்பட்ட வேலைக்கான சமன்பாடு,

$$w = 2.303 nRT \log \left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \right) + an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$\text{இங்கு, } V_1 = 1 \text{ litre}$$

$$V_2 = 50 \text{ litre}$$

$$n = 1 \text{ mole}, \quad T = 273^0\text{K}$$

$$R = 0.0821 \text{ l.atm. degree}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$a = 6.5 \text{ atm l}^2 \text{ mole}^{-2}$$

$$b = 0.056 \text{ litre / mole.}$$

$$\begin{aligned} \therefore w &= 2.303 \times 1 \times 0.0821 \times 273 \log \left[\frac{50 - 0.056}{1 - 0.056} \right] + 6.5 \times 1^2 \left[\frac{1}{50} - \frac{1}{1} \right] \\ &= 2.303 \times 0.082 \times 273 [\log 49.944 - \log 0.944] + 6.5 \times -0.98 \\ &= 88.597 - 6.37 = 82.227 \end{aligned}$$

$$\Delta E = -an^2 \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right] = -6.5 \times 1^2 \left[\frac{1}{50} - \frac{1}{1} \right]$$

$$= 6.37 \text{ l.atm}$$

$$q = 2.303nRT \log \left[\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \right] = w + \Delta E$$

$$= 82.227 + 6.37 = 88.597 \text{ l.atm.}$$

6) ஹைடிரஜன் வாயுவிற்கு, வாண்டர் வால் மாறிலி களான a - ம், b - ம் அலகில் முறையே 0.246 மற்றும் 2.67×10^{-2} என்றால், ஹைடிரஜனின் திருப்பு வெப்பநிலையைக் கணக்கிடுக.





$$298 \times 10^{-4} = T_2 \times 20^{-4}$$

$$T_2 = 298 \left[\frac{10}{20} \right]^{0.4} = 298 \times 0.7578$$

$$= 225.8^\circ\text{K}$$

$$W_{\text{adia}} = \frac{nR [T_2 - T_1]}{(1 - \gamma)}$$

$$= \frac{2 \times 8.314 [225.8 - 298]}{1 - 1.4}$$

$$= \frac{2 \times 8.314 \times -72.2}{-0.4}$$

$$= 3001 \text{ J}$$

வெப்பநிலை மாறா பருமப் பெருக்கத்தின் போது
செய்யப்பட்ட வேலை = 3435 J

வெப்பம் மாறா செயல் முறையில் செய்யப்பட்ட வேலை = 3001 J

9) 25°C ல் வெப்பநிலையில் 50g இரும்பு நீர்த்த அமிலத்தில்
கரைக்கப்படும்போது கீழ்க்கண்ட முறைகளில் கிடைக்கும்
வேலையினைவைக் கணக்கிடுக

i) திறந்த முகவையில்

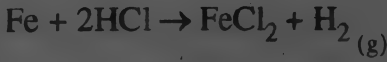
ii) மூடிய முகவையில்

iii) வெற்றிடத்தில், திறந்த முகவையில்

மூடிய முகவையில் $\Delta V = 0$

ஃ செய்யப்பட்ட வேலையினளவு $= 0$

திறந்த முகவையில்



இவ்வினையின் உண்டான வாயு காற்றை வெளியே தள்ளும் பருமப் பெருக்க வேலையைச் செய்கிறது.

$$W = P_{\text{ext}} \Delta V$$

$$= P_{\text{ext}} V_{\text{H}_2}$$

n மோலுக்கான வாயுச் சமன்பாடு,

$$PV = nRT$$

$$\therefore V_{\text{H}_2} = \frac{nRT}{P_{\text{ext}}}$$

$$W = P_{\text{ext}} \frac{nRT}{P_{\text{ext}}} = nRT$$

$$= \frac{50}{55.85} \times 8.314 \times 298$$

$$= 2.218 \text{ K.J}$$

வெற்றிடத்தில் திறந்த முகவையில்,

$$P_{\text{ext}} = 0$$

$$W = P_{\text{ext}} \Delta V = 0 \times \Delta V = 0$$



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

17. மீளும் செயல் முறையில் செய்யப்பட்ட வேலையினளவு மீளாச் செயல் முறையில் செய்யப்பட்ட வேலையினளவை விட அதிகம் எனக்காட்டுக.

18. ஜூல் - தாம்சன் விளைவு என்றால் என்ன?

19. அழுத்தம் P_1 லிருந்து P_2 ற்கு வாயு, வெப்பநிலை மாறா, வெப்பம் மாறா பருமப் பெருக்கம் அடையும் போது செய்யப்பட்ட வேலைகளை ஒப்பிடுக.

20. திருப்பு வெப்பநிலை என்றால் என்ன? அது எவ்வாறு a, b மற்றும் R உடன் தொடர்பு படுத்தப்படுகிறது?

21. “He, H_2 போன்ற வாயுக்களை ஜூல் - தாம்சன் விளைவிற்கு உட்படுத்தும் போது வாயு வெப்பம் அடைகிறது” இக்கருத்தை விமர்சிக்கவும்.

22. C_p, C_v ஆகியவற்றை வெப்ப இயக்கவியல் சமன்பாட்டின் மூலம் வரையறுக்க.

23. ஜூல்-தாம்சன் விளைவு ஒரு சம என்தால்பி விளைவு எனக்காட்டுக.

24. ஜூல்-தாம்சன் குணகத்திற்கான சமன்பாட்டை வருவிக்க. சீர்மை வாயுக்களுக்கு அதன் மதிப்பு பூஜ்யம் எனக்காட்டுக.

25. வாண்டர் வால் வாயுக்களுக்கு ஜூல் - தாம்சன் குணகத்தின் மதிப்பிற்கான சமன்பாட்டை வருவிக்க.

26. சைக்கிள் ரப்பர் குழாயினுள், கை பம்பினால் காற்றடிக்கும் போது, உள்ளிருக்கும் வாயுவின் வெப்பநிலை அதிகரிக்கிறது. விளக்கவும்.

27. கொடுக்கப்பட்ட அழுத்தக் குறைவிற்குப் பருமனில் ஏற்படும் அதிகரிப்பு, ஐசோதெர்மல் செயல்முறையைவிட அடியபாட்டிக் செயல் முறையில் அதிகமாக இருப்பதற்குக் காரணம் யாது?

28. எந்தச் சூழ்நிலையில் வெப்பம் மாறா பருமப் பெருக்கம், என்தால்பி மாறா மாற்றமாகச் செயல்படுகிறது?

29. dE முழுமையான வகைக்கெழு. $\partial Q, \partial W$ ஆனால் ஆகியவை திருத்தமற்ற வகைக்கெழுக்கள் விமர்சிக்கவும்.

30. குறிக்கோள் நிலை வாயு பூஜ்ய வெளி அழுத்தத்திற்கு எதிராக வெப்பநிலை மாறா பருமப் பெருக்கம் அடையும் போது உள்ளாற்றலில் ஏற்படும் மாறுதல் யாது? விளக்கவும்.

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \right]$$

31. வான்டர்வாலின் வாயு வெப்பநிலை மாறா பருமப் பெருக்கம் அடையும் போது, $w, \Delta E, \Delta H$ ஆகியவற்றிற்கான சமன்பாட்டை வருவிக்க.

தீர்வு செய்யப்படுவதற்கான கணக்குகள்

1. 25°C வெப்பநிலையில் ஒரு மோல் சீர்மை வாயு வெப்பநிலை மாறா மீள் செயல் முறையில் 20 லிட்டரிலிருந்து 200 லிட்டராக விரிவடையும் போது கிடைக்கும் அதிக பட்ச வேலைத்திறனைக் கணக்கிடுக.

(விடை 5705.8 J அல்லது 1364 Cals)

2. ஒரு சீர்மை வாயுவின் 10 மோலை 25°C ல் வெப்பம் மாறா மீள் முறையில் அதன் அழுத்தத்தை 20 வளிமண்டல அழுத்தத்திலிருந்து 2 வ.ம. ஆகக் குறைத்து விரிவு படுத்தும்போது கிடைக்கக்கூடிய அதிகபட்ச வேலைத் திறனைக் கணக்கிடுக

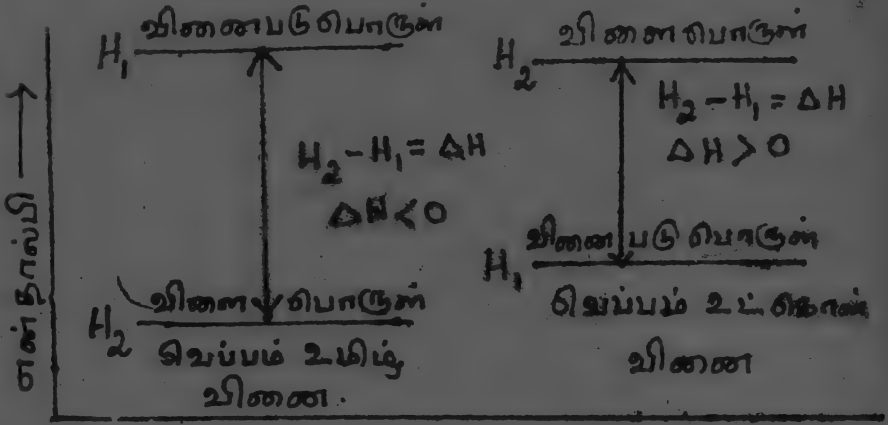
விடை 57058 J அல்லது 13640 Cals)

3. அணுக்கட்டமைப்பு எண் 1 ஆகக் கொண்ட ஒரு மோல் லட்சிய வாயு 40 லிட்டரிலிருந்து 80 லிட்டராக வெப்பம் மாறா மீள் முறையில் விரிவாகிறது. அதன் தொடக்க அழுத்தம் 1 ம.ம.அ. என்றால், அதன் முடிவு அழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை 240.4 m.m)







வெப்பம் உமிழ்வினை, வெப்பம் கொள்வினைகளுக்கு எந்தால்பி வரைபடம்.

வெப்பவேதியியல் சமன்பாடுகளை எழுதும் விதம்

1. வினைபடுபொருட்கள் வினைபொருட்கள் ஆகியவற்றின் பெளதிக நிலைகள் குறிப்பிடப்பட வேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டு



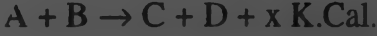
2. திண்ம நிலையில் புறவேற்றுமை வடிவங்கள் இருப்பின் அவற்றைக் குறித்தல் வேண்டும். (S_R , S_M)

3. கரைசல் நிலையில் இருந்தால், மிக நீர்த்த கரைசலாக இருப்பின் ∞ , எனக் குறிப்பிட வேண்டும்.

4. சமன்பாடுகள் எழுதும் போது, வெளிவிடப்படும் அல்லது உட்கொள்ளப்படும் ஆற்றலின் அளவை வினைபொருட்களின் பக்கம் சமன்பாட்டிலேயே குறிப்பிடலாம்.

எடுத்துக்காட்டு

வெப்பம் உமிழ் வினைக்கு,



வெப்பம் கொள்வினைக்கு



5. எல்லாத் தனிமங்களுக்கும் அவற்றின் இயல்பான நிலையில், ஒரு வளிமண்டல அழுத்தத்தில் 25°C ல் என்தால்பியின் மதிப்பு பூஜ்யம் என்று கொள்ளப்படுகிறது.

வினைவெப்பம்

வேதிச் சமன்பாட்டில் காட்டியுள்ளபடி வினைபடு பொருட்கள் அனைத்தும் வினைபொருட்களாக மாற்றம் அடையும்போது ஏற்படும் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றம் வினைவெப்பம் எனப்படும். இதுவே மாறா அழுத்தத்தில் வினையின் என்தால்பி மாற்றம் எனப்படும்.

நடைபெறும் வினைகளின் தன்மைக்கேற்ப வெவ்வேறு வகையான வினைவெப்பங்கள் அறியப்பட்டுள்ளன.

எடுத்துக்காட்டு

உருவாதல் வெப்பம், எரிதல் வெப்பம், நடுநிலையாக்கல் வெப்பம், கரைதல் வெப்பம், நீர்த்தல் வெப்பம்.

1. உருவாதல் வெப்பம் அல்லது உருவாதல் என்தால்பி

ஒரு மோல் சேர்மம் அதன் தனிமங்களின் இயல்பான

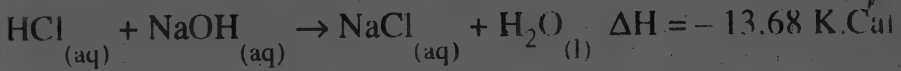
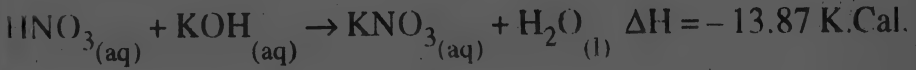
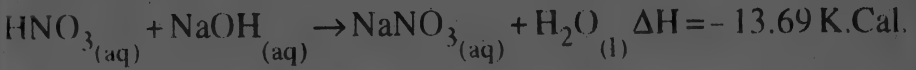


The first of these is the fact that the
 second of these is the fact that the
 third of these is the fact that the
 fourth of these is the fact that the
 fifth of these is the fact that the
 sixth of these is the fact that the
 seventh of these is the fact that the
 eighth of these is the fact that the
 ninth of these is the fact that the
 tenth of these is the fact that the
 eleventh of these is the fact that the
 twelfth of these is the fact that the
 thirteenth of these is the fact that the
 fourteenth of these is the fact that the
 fifteenth of these is the fact that the
 sixteenth of these is the fact that the
 seventeenth of these is the fact that the
 eighteenth of these is the fact that the
 nineteenth of these is the fact that the
 twentieth of these is the fact that the
 twenty-first of these is the fact that the
 twenty-second of these is the fact that the
 twenty-third of these is the fact that the
 twenty-fourth of these is the fact that the
 twenty-fifth of these is the fact that the
 twenty-sixth of these is the fact that the
 twenty-seventh of these is the fact that the
 twenty-eighth of these is the fact that the
 twenty-ninth of these is the fact that the
 thirtieth of these is the fact that the
 thirty-first of these is the fact that the
 thirty-second of these is the fact that the
 thirty-third of these is the fact that the
 thirty-fourth of these is the fact that the
 thirty-fifth of these is the fact that the
 thirty-sixth of these is the fact that the
 thirty-seventh of these is the fact that the
 thirty-eighth of these is the fact that the
 thirty-ninth of these is the fact that the
 fortieth of these is the fact that the
 forty-first of these is the fact that the
 forty-second of these is the fact that the
 forty-third of these is the fact that the
 forty-fourth of these is the fact that the
 forty-fifth of these is the fact that the
 forty-sixth of these is the fact that the
 forty-seventh of these is the fact that the
 forty-eighth of these is the fact that the
 forty-ninth of these is the fact that the
 fiftieth of these is the fact that the
 fifty-first of these is the fact that the
 fifty-second of these is the fact that the
 fifty-third of these is the fact that the
 fifty-fourth of these is the fact that the
 fifty-fifth of these is the fact that the
 fifty-sixth of these is the fact that the
 fifty-seventh of these is the fact that the
 fifty-eighth of these is the fact that the
 fifty-ninth of these is the fact that the
 sixtieth of these is the fact that the
 sixty-first of these is the fact that the
 sixty-second of these is the fact that the
 sixty-third of these is the fact that the
 sixty-fourth of these is the fact that the
 sixty-fifth of these is the fact that the
 sixty-sixth of these is the fact that the
 sixty-seventh of these is the fact that the
 sixty-eighth of these is the fact that the
 sixty-ninth of these is the fact that the
 seventieth of these is the fact that the
 seventy-first of these is the fact that the
 seventy-second of these is the fact that the
 seventy-third of these is the fact that the
 seventy-fourth of these is the fact that the
 seventy-fifth of these is the fact that the
 seventy-sixth of these is the fact that the
 seventy-seventh of these is the fact that the
 seventy-eighth of these is the fact that the
 seventy-ninth of these is the fact that the
 eightieth of these is the fact that the
 eighty-first of these is the fact that the
 eighty-second of these is the fact that the
 eighty-third of these is the fact that the
 eighty-fourth of these is the fact that the
 eighty-fifth of these is the fact that the
 eighty-sixth of these is the fact that the
 eighty-seventh of these is the fact that the
 eighty-eighth of these is the fact that the
 eighty-ninth of these is the fact that the
 ninetieth of these is the fact that the
 ninety-first of these is the fact that the
 ninety-second of these is the fact that the
 ninety-third of these is the fact that the
 ninety-fourth of these is the fact that the
 ninety-fifth of these is the fact that the
 ninety-sixth of these is the fact that the
 ninety-seventh of these is the fact that the
 ninety-eighth of these is the fact that the
 ninety-ninth of these is the fact that the
 hundredth of these is the fact that the

c) உணவுப் பொருட்கள் மற்றும் எரிபொருட்களின் கலோரி மதிப்புகளைக் கணக்கிட எரிதல் வெப்பம் பயனாகிறது.

3. நடுநிலையாக்கல் என்தால்பி

ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள அமிலத்தின் நீர்த்த கரைசலை ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள காரத்தின் நீர்த்த கரைசலால் நடுநிலையாக்கும் போது ஏற்படும் என்தால்பி மாற்றம் நடுநிலையாக்கல் என்தால்பி எனப்படும்.



மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளிலிருந்து அமிலமும், காரமும் வீரியமாக இருப்பின், நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் 13.7 K.Cal என்ற அளவில் மாறிலியாக இருக்கிறது எனத் தெரிகிறது. ஏனெனில் நீர்த்த நிலையில் வீரியமிக்க அமிலமும், வீரியமிக்க காரமும், இவற்றிலிருந்து உண்டாகும் உப்பும், முற்றிலும் அயனிகளாகப் பிரிந்துள்ளன.

இவ்வினைகள் எல்லாவற்றிலுமே H^+ அயனியும் OH^- அயனியும் சேர்ந்து நீரைக் கொடுப்பதுதான் பொதுப்படையான மாற்றம்.

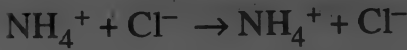


எனவேதான் இவ்வகை வினைகளில் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் ஒரே மதிப்புடையதாக உள்ளது. எனவே 13.7 K.Cal என்பது H^+ , OH^- அயனிகள் இணைந்து நீர் உருவாகும் வினையின் வெப்பமாகும்.

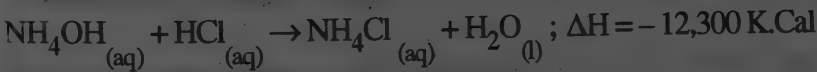
அமிலம் அல்லது காரம் அல்லது இரண்டுமே வீரியமற்றதாக இருப்பின் நடுநிலையாக்கல் வெப்பத்தின் மதிப்பு வினைக்கு வினை மாறக்கூடியது. ஏனெனில் வீரியம் குறைந்த அமிலம், வீரியம் குறைந்த காரம் ஆகியன தொடக்கத்தில் முழுவதும் அயனிகளாகப் பிரிகை அடைவதில்லை. மாறாக நடுநிலையாக்கல் தொடர்ந்து நிகழ், நிகழ் கரைசலின் நீர்ப்பு (dilution) மிகுந்து கொண்டே செல்கிறது. நீர்த்தலாலும், லீசாட்டிலியர் தத்துவப்படியும் அயனியாதல் சமநிலை முன்னோக்கிச் செல்கிறது. இவ்வாறு அயனியாவதற்குத் தேவைப்படும் அயனியாதல் வெப்பத்தை, நடுநிலையாக்கல் வெப்பத்திலிருந்து எடுத்துக் கொள்வதால் நடுநிலையாக்கல் வெப்பத்தின் மதிப்பு 13.7 K.Cal விடக் குறைவாக உள்ளது.

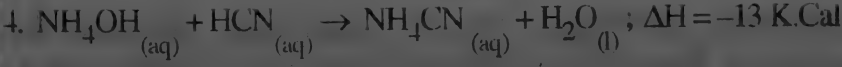
நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் = அயனியாதல் வெப்பம் +
அயனிகளிலிருந்து நீர் உருவாதல் வெப்பம்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

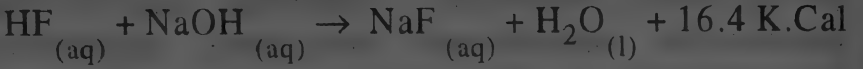


எனவே,





மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகள் அனைத்திலும், நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் 13.7 K.Cal விடக்குறைவாக உள்ளது. ஆனால் HF ஐ NaOH ஆல் நடுநிலைப்படுத்தும் போது வெளிவிடப்படும் ஆற்றல் 13.7 K.Cal ஐ விட அதிகமாக உள்ளது.



ஏனெனில் HF அயனியாகும் போது வெப்பம் வெளிவிடப்படுகிறது. அதாவது HF ன் அயனியாதல் வெப்பம்.

$$\Delta H = -16.4 - (-13.7) = -16.4 + 13.7 = -2.7 \text{ K.Cal}$$

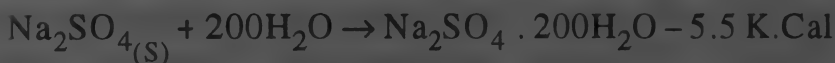
4. கரைசல் வெப்பம்

ஒரு கரைபொருள் கரைப்பானில் கலக்கப்பட்டு கரைசலாக்கப்படும் போது வெப்பம் வெளிவிடப்படுகிறது அல்லது உட்கொள்ளப்படுகிறது. இது கரைசல் வெப்பம் எனப்படும். கரைசல் வெப்பம் இரு வகைப்படும். அவை,

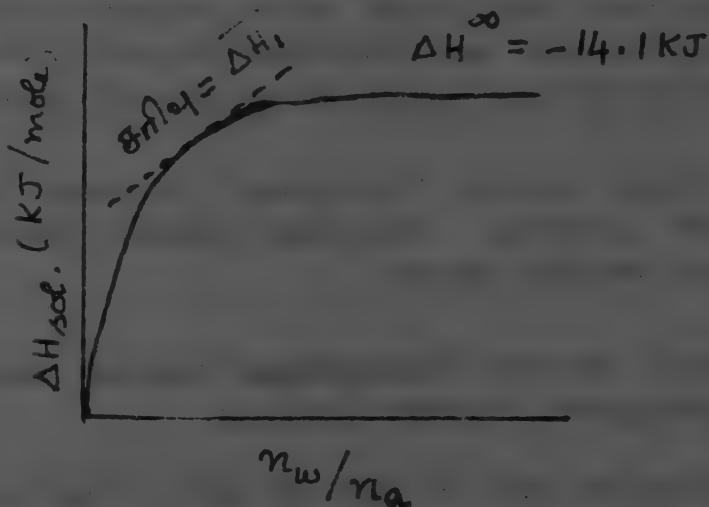
1. தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பம் (Integral heat of solution)
2. பகுப்புக் கரைசல் வெப்பம் (Differential heat of solution)

தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பம் (Integral Heat of Solution)

ஒரு மோல் கரைபொருள் குறிப்பிட்ட அளவு கரைப்பானில் கரைக்கப்பட்டு ஒரு குறிப்பிட்ட செறிவுடைய கரைசலைத் தரும்போது ஏற்படும் என்தால்பி மாற்றம் தொகுப்புக் கரைசல் என்தால்பி எனப்படும். இந்த வெப்பத்தின் அளவு கரைப்பானின் அளவைப் பொறுத்து மாறுபடும்.



தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பம் கரைசலின் அடர்வைப் பொறுத்திருக்கிறது. இதற்குக் காரணம் கரைசலிலுள்ள கரைபொருள் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிலவும் ஈர்ப்பு விசையாகும். 0°C வெப்பநிலையில் ஆல்கஹாலை நீரில் கரைக்கும் போது ஏற்படும் தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பம், நீர் மற்றும் ஆல்கஹால் மோல்களின் விகிதத்திற்கேற்ப வரைபடம் வரையப்படுகிறது. மிக அதிக அளவு நீர்த்த கரைசல் தயாரிக்கும் போது கிடைக்கும் உச்ச மதிப்பு (ΔH_∞), வரம்பு கடந்த நீர்த்த கரைசலின் தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பம் எனப்படும். இந்நிலையில் கரைபொருள் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஈர்ப்பு விசை இல்லையெனக் கொள்ளலாம்.



நீர்த்தலுக்கும், தொகுப்புகரைசல் வெப்பத்திற்குமிடையே உள்ள இந்த நேர்கோடற்ற தொடர்பு (non linear dependence)

அளக்கப்பட்ட தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பமானது, பல அடர்வுகளின் வீச்செல்லைக்குள் ஏற்படும் வெப்பமாற்றங்களின் சராசரி என்பதைத் தெளிவாக்குகிறது. எடுத்துக்காட்டாக 50 மோலார் செறிவுள்ள ஆல்கஹாலின் நீர்க்கரைசல் தயாரிக்க வேண்டும் என எடுத்துக் கொள்வோம். முதலில் ஏற்படும் வெப்பமாற்றம் தூய நீரில் ஒரு துளி ஆல்கஹாலைக் கரைப்பதால் நிகழ்வதாகும். இவ்வாறு துளித் துளியாக ஆல்கஹாலைக் கரைத்துக் கொண்டே வரும்போது, இறுதியில் ஒரு துளி ஆல்கஹால் சுமாராக 5 மோலார் கரைசலில் கரைக்கப்படுகிறது. ஒவ்வொரு படியிலும் ஏற்படும் வெப்பமாற்றங்கள் மாறுபட்டவையாக இருக்கும். எனவே தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பம் என்பது குறிப்பிட்ட செறிவுள்ள கரைசலைத் தயாரிக்கும்போது, பல படிகளில் நிகழும் வெப்பமாற்றங்களின் தொகுப்பு எனக் கூறலாம். தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பத்தைச் சோதனை மூலம் அளந்தறியலாம்.

பகுப்புக் கரைசல் வெப்பம் (Differential Heat of Solution)

ஒரு மோல் கரைபொருள், அடர்வு மாற்றம் ஏற்படுத்தா வண்ணம் மிக அதிக அளவு கரைசலில் கரைக்கப்படும்போது ஏற்படும் வெப்பமாற்றம் பகுப்புக் கரைசல் வெப்பம் எனப்படும்.

பகுப்புக் கரைசல் வெப்பத்தைச் சோதனை மூலம் அளந்தறிய முடியாது. தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பதிலிருந்துதான் கணக்கிட முடியும்.

தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பத்திற்கும் பகுப்புக் கரைசல் வெப்பத்திற்குமிடையேயுள்ள தொடர்பு

தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பம் (ΔH_{Sol}) கரைப்பான், கரைபொருள் ஆகியவற்றின் மோல்களின் எண்ணிக்கையைச் (முறையே n_1 , n_2) சார்ந்திருக்கிறது.

$$\Delta H_{Sol} = f(n_1, n_2)$$

இதனை மாறா வெப்ப அழுத்த நிலைகளில் வகைப்படுத்தினால்,

$$d(\Delta H_{\text{Sol}}) = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{Sol}}}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{Sol}}}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2$$

$$\text{இங்கு பகுதி வகைக்கெழு} \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{Sol}}}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = \overline{\Delta H}_1$$

கரைப்பானின் பகுப்புக் கரைசல் வெப்பமாகும் அல்லது பகுப்பு நீர்த்தல் வெப்பம் (Differential enthalpy of dilution) எனவும் கூறலாம்.

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{Sol}}}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} = \overline{\Delta H}_2 \text{ கரைபொருளின் பகுப்புக் கரைசல்}$$

வெப்பம் எனப்படும்.

$$d(\Delta H_{\text{Sol}}) = \overline{\Delta H}_1 dn_1 + \overline{\Delta H}_2 dn_2$$

இதனை, இயைபு மாறாநிலையில், தொகைப்படுத்தும் போது,

$$\Delta H_{\text{Sol}} = \overline{\Delta H}_1 n_1 + \overline{\Delta H}_2 n_2$$

$$\frac{\Delta H_{\text{Sol}}}{n_2} = \overline{\Delta H}_1 \frac{n_1}{n_2} + \overline{\Delta H}_2$$

எனவே தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பத்தை கரைப்பான் மற்றும் கரைபொருள் மூலக்கூறுகளின் விகிதத்திற்கு எதிராக வரைபடம் வரையும் போது கிடைக்கும் வளைகோட்டுப்பகுதியின் சரிவு, $\overline{\Delta H}_1$ க்குச் சமமாகும். $\Delta H_{\text{Sol}}, \overline{\Delta H}_1, n_1, n_2$ மதிப்புகள் தெரிவதால், $\overline{\Delta H}_2$ மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

கரைப்பொருளின் பகுப்புக் கரைசல் வெப்பம் ($\overline{\Delta H_2}$) என்பது ஒரு மோல் கரைபொருளை, மிக அதிக அளவு கரைசலில், அடர்வு மாறா வண்ணம் கரைக்கும் போது நிகழும் வெப்பமாற்றமாகும். இது போலக் கரைப்பானின் பகுப்புக் கரைசல் வெப்பம் ($\overline{\Delta H_1}$) என்பது ஒரு மோல் கரைப்பானை மிக அதிக அளவு கரைசலில் அடர்வு மாறா வண்ணம் கரைக்கும் போது நிகழும் வெப்பமாற்றமாகும்.

நீர்த்தல் வெப்பம் (Heat of Dilution)

ஒரு மோல் கரைபொருளைக் கொண்ட கரைசல் ஒன்றை ஒரு செறிவிலிருந்து மற்றொரு செறிவிற்கு நீர்க்கும் போது ஏற்படும் என்தால்பி மாற்றம் நீர்த்தல் என்தால்பி எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு



ஒரு மோல் எடையுள்ள சோடியம் குளோரைடு 13 மோல் எடையுள்ள நீரில் கரைந்த கரைசலுடன், மேலும் அதிகமாக 10 மோல்கள் எடையுள்ள நீரினைச் சேர்ப்பின் கரைசல் நீர்க்கிறது. இந்த நிகழ்ச்சியில் உட்கொள்ளப்படும் 710 கலோரி வெப்பம் இக்கரைசலின் நீர்த்தல் வெப்பம் எனப்படும்.

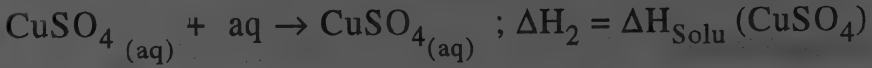
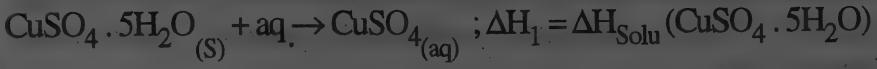
படிகமாதல் வெப்பம் அல்லது நீரேற்ற வெப்பம் (Heat of Hydration)

ஒரு மோல் நீரிலி தேவைப்பட்ட அளவு நீருடன் சேர்ந்து நீரேறிய உப்பைத் தரும்போது ஏற்படும் வெப்பமாற்றம் நீரேற்ற வெப்பம் எனப்படும்.



நீரேறிய வெப்பத்தை நேரடியாக அளக்க முடியாது.

நீரற்ற உப்பு, நீரேறிய படிசு ஆகியவற்றின் தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பத்தைக் கண்டறிந்து, இம்மதிப்புகளிலிருந்து கணக்கிடப்படுகிறது.



$$\therefore Q = \Delta H_2 - \Delta H_1 \text{ ஆகும்.}$$

சோதனை மூலம் Q மதிப்பு - 78.21 K.J. என அறியப்பட்டுள்ளது

நிலைமாறு வெப்பம் (Heat of Transition)

ஒரு பொருளின் ஒரு புறவேற்றுமை வடிவத்தின் ஒரு மோல் மற்றொரு புறவேற்றுமை வடிவமாக மாறும்போது நிகழும் என்தால்பி மாற்றமானது நிலைமாறு என்தால்பி அல்லது நிலைமாறு வெப்பம் எனப்படும்.



ஒரு கிராம் அணு சாய்சதுரக் கந்தகம், ஊசி வடிவக் கந்தகமாக மாறும்போது 75 கலோரி வெப்பத்தை உட்கொள்கிறது.

வெப்ப வேதியியலின் விதிகள்

வேதி வினைகளில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றங்கள் குறித்து இரண்டு பொது விதிகள் உள்ளன. இவை இரண்டும் வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியிலிருந்து பெறப்பட்ட முடிவுகள் ஆகும்.

1. லவாய்சியர் - லாப்ளாஸ் விதி (Law of Lavoisier and Laplace)

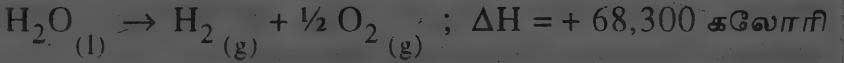
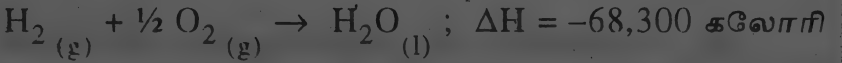
2. ஹெஸ்ஸின் வெப்பம் மாறாக் கூட்டல் விதி. (Hess's Law of Constant Heat Summation)

லவாய்சியர் லாப்ளாஸ் விதி

ஒரு வேதிவினை ஒரு திசையில் நிகழும் போது ஏற்படும் வெப்பமாற்றமும், அதே வினை எதிர்திசையில் நிகழும் போது ஏற்படும் வெப்ப மாற்றமும் அளவால் ஒத்தன; குறியீட்டால் வேறுபட்டன.

எடுத்துக்காட்டு

ஒரு மோல் சேர்மத்தை அதனுடைய தனிமங்களின் இயல்பான நிலையிலிருந்து உருவாக்கும் போது வெளிவிடப்படும் அல்லது உட்கொள்ளப்படும் வெப்பம், அதே சேர்மத்தைச் சிதைத்துத் தனிமங்களாக மாற்றும் போது உட்கொள்ளப்படும் அல்லது வெளிவிடப்படும் வெப்பத்திற்குச் சமம்.



2. ஹெஸ்ஸின் வெப்பம் மாறாக் கூட்டல் விதி

“ஒரு வினையில் நிகழும் வெப்பமாற்றம் அவ்வினை ஒரே படியில் நிகழ்ந்தாலும், பல படிகளில் நிகழ்ந்தாலும் ஒரே அளவாகவே இருக்கும்.”

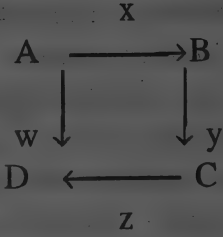
(அல்லது)

“ஒரு வினையில் ஏற்படும் வெப்பமாற்றம் வினையின் துவக்க, இறுதி நிலைகளைப் பொறுத்தது; வினைக்கான நேரத்தையோ, வினைநிகழும் வழியையோ பொறுத்தது அல்ல.”

எடுத்துக்காட்டாக A என்ற பொருள் D என்ற மற்றொரு பொருளாக மாறும் வினை ஒரே படியில் நிகழலாம். இம்மாற்றத்தின் போது ஏற்படும் வெப்பமாற்றம் W கலோரி எனக் கொள்வோம்.

$A \rightarrow D ; \Delta H = w$ கலோரி

அல்லது A என்ற பொருள் B என்ற பொருளாக மாறி, பின் C என்ற பொருளாக மாறி, முடிவில் D ஆக மாறுவதாகக் கொள்வோம். ஒவ்வொரு படியிலும் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் முறையே x, y, z எனக்கொள்வோம்.

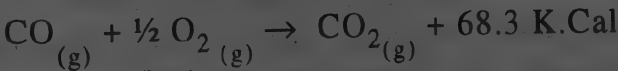
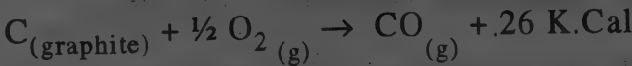
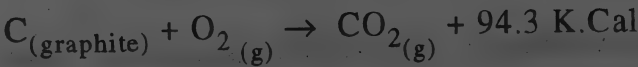


ஹெஸ்ஸின் விதிப்படி A என்ற பொருள் D என்ற பொருளாக மாறும் வினை நேரடியாக நிகழினும் அல்லது தொடர்ச்சியாகத் தனித்தனி படிகளில் நிகழினும் ஏற்படும் வினை வெப்பம் ஒரே அளவாகவே இருக்கும்.

$$\therefore w = x + y + z$$

எடுத்துக்காட்டு

கார்பன் எரிந்து CO_2 உருவாகும் வினை, ஒரே படியில் நேரடியாக நிகழலாம் அல்லது முதலில் CO ஆக மாறிப் பின் CO_2 ஆக மாறலாம்.



வினை 2 படிகளில் நிகழும் போது ஏற்படும் மொத்த வெப்ப மாற்றம் $= 26 + 68.3 = 94.3 \text{ K.Cal}$.

இதிலிருந்து ஒரு வினையின் வினைவெப்பம் வினையின் தொடக்க மற்றும் இறுதி நிலைகளைப் பொறுத்ததேயன்றி வினை நிகழும் வழியைப் பொறுத்தது அல்ல என்பது தெளிவாகிறது.

ஹெஸ் விதியின் முக்கியத்துவம்

வெப்ப வேதிக் கணக்கீடுகளில் ஹெஸ் விதி அதிக முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது. ஏனெனில் இவ்விதியைப் பயன்படுத்துவதால் வெப்ப வேதிச் சமன்பாடுகளை மற்ற கணக்கியல் சமன்பாடுகளைப் போல் கூட்டியும், கழித்தும், பெருக்கியும் வெப்ப மாற்றங்களைக் கணக்கிடலாம். எனவே சோதனை மூலம் கண்டறிய முடியாத பல வினைகளின் வெப்ப மாற்றங்களை இவ்விதியைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம். சான்றாக, CO அதன் தனிமங்களிலிருந்து உருவாகும்போது ஏற்படும் வெப்ப மாற்றத்தை சோதனை மூலம் கண்டறிய முடியாது. ஆனால் கார்பன், கார்பன் மோனாக்சைடு ஆகியவற்றின் எரிதல் வெப்பத்திலிருந்து, ஹெஸ் விதியின் அடிப்படையில் CO - ன் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடலாம்.

2. சாய்சதுரக் உத்தகத்தை ஊசிவடிவக் கந்தகமாக மாற்றும் வினையில் ஏற்படும் வெப்பமாற்றம் மிகவும் குறைவாக இருப்பதால் சோதனை மூலம் இதனை அளந்தறிய இயலாது. சாய்சதுரக்கந்தகம், ஊசி வடிவக்கந்தகம் ஆகியவற்றின் எரிதல் வெப்பங்களைச் சோதனைமூலம் கண்டறிந்து, அதிலிருந்து நிலைமாறு வெப்பத்தை ஹெஸ்ஸின் விதியின் அடிப்படையில் கணக்கிடலாம்.

வினைவெப்பத்திற்கும் வெப்பநிலைக்குமுள்ள தொடர்பு (கிரீச்சாஃப் சமன்பாடு) (Kirchoff's Equation)

$A \rightarrow B$ என்ற வினையை எடுத்துக்கொள்வோம். H_A, E_A என்பன ஆரம்பநிலை என்தால்பி, ஆரம்பநிலை உள்ளாற்றல் எனக் கொள்வோம். H_B, E_B என்பன முடிவுநிலை என்தால்பி, முடிவுநிலை உள்ளாற்றல் என்க. இவ்வினை மாறாத அழுத்தத்தில்

நிகழ்வதாகக் கொண்டால் வினையின் வெப்பமாற்றம்,

$$\Delta H = H_B - H_A$$

$$\Delta H = H_B - H_A \quad \dots (1)$$

சமன்பாடு (1) ஐ மாறாத அழுத்தத்தில் வெப்பத்தைப் பொறுத்து வகைப்படுத்தினால்,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_P \\ &= C_{P_B} - C_{P_A} \quad \left[\because \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_p \right] \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_P = \Delta C_p$$

$$\text{அல்லது } d(\Delta H) = \Delta C_p dT \quad \dots (2)$$

சமன்பாடு (2) ஐத் தொகைப்படுத்தினால்

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\Delta H = \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\therefore \Delta C_p = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1}$$

எனவே கிர்ச்சாஃப் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு வரையறுக்கலாம்.

வினைநிகழ்த்தப்படும் வெப்பநிலையைப் பொறுத்து ஒரு வினையின் வெப்பம் மாறுபடும் விகிதமானது வினைபடு பொருட்கள் விளைபொருட்கள் ஆகியவற்றின் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன்களின் வேறுபாட்டிற்குச் சமம்.

முக்கியத்துவம்

கிர்ச்சாஃப் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி ஒரு வெப்பநிலையில் வினை வெப்பம் தெரிந்தால் மற்றொரு வெப்பநிலையில் வினை வெப்பத்தைக் கணக்கிடலாம்.

மாறா கன அளவில் வினை நிகழ்த்தப்படும்போது கீழ்க்கண்ட கிர்ச்சாஃப் சமன்பாடு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$$\therefore \Delta C_v = \frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{T_2 - T_1}$$

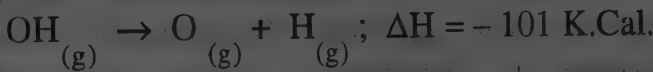
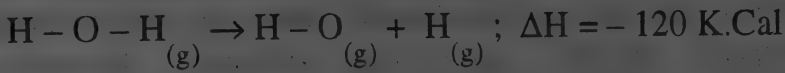
பிணைப்பு ஆற்றலும் பிரிகை ஆற்றலும் (Bond Energy and Bond Dissociation Energy)

அ. பிரிகை ஆற்றல்

ஒரு சேர்மத்தில் மற்றோர் அணுவுடன் கூடியுள்ள ஓரணுவை அவைகளுக்கிடையேயான பிணைப்பைச் சிதைத்துப் பிரிப்பதற்குத் தேவையான ஆற்றலின் அளவு அந்தப் பிணைப்பின் பிரிகை ஆற்றல் எனப்படும். இதன் மதிப்பு அந்தப்பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் அணுக்களின் தன்மை, அந்தப் பிணைப்பு இடம் பெற்றிருக்கும் மூலக்கூறின் தன்மை ஆகிய இரண்டையும் பொறுத்தது. எடுத்துக்காட்டாக, நீர் மூலக்கூறிலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜனைப் பிரிக்கத்தேவையான ஆற்றல் 120,000 கலோரி ஆகும். ஆனால் எச்சமாகிய OH

தொகுதியிலிருந்து ஹைட்ரஜனை (அதாவது நீரிலிருந்து இரண்டாவது ஹைட்ரஜன் அணுவை) பிரிக்க OH பிணைப்பைச் சிதைக்க வேண்டும். இதற்குத் தேவையான ஆற்றல் 1,01,000 கலோரி ஆகும்.

அதாவது,



இதுபோல், மீதேனில் உள்ள C-H பிணைப்பின் பிரிகை ஆற்றல் பென்சீனில் உள்ள C-H பிணைப்பின் பிரிகை ஆற்றலிலிருந்து வேறுபட்டது. இதற்குக் காரணம் மீதேனில் உள்ள ஒரு C-H பிணைப்பைச் சிதைத்த பின் கிடைக்கும் எச்சமும் (CH_3), பென்சீனில் உள்ள C-H பிணைப்பைச் சிதைத்த பின் கிடைக்கும் எச்சமும் (C_6H_5) வேறுபட்டிருப்பதேயாகும். மேலும் பிணைப்பு நீளமும் மாறுபட்டிருக்கிறது.

பிணைப்பு ஆற்றல்

வாயுநிலையிலுள்ள பல் அணு மூலக்கூறில் இடம் பெற்றிருக்கும் ஒரு குறிப்பிட்ட வகைப் பிணைப்பைப் பிளந்து வாயுநிலையில் அணுக்களாகப் பிரிக்கத்தேவையான சராசரி ஆற்றல் பிணைப்பு ஆற்றல் எனப்படும்.

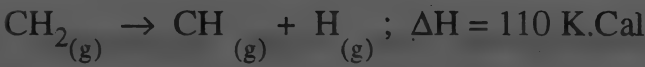
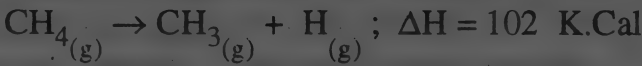
நீரில் உள்ள O-H பிணைப்பின் பிணைப்பு ஆற்றல் என்பது நீர் மூலக்கூறிலுள்ள இரண்டு O-H பிணைப்புகளின் பிரிகை ஆற்றல் களின் சராசரி ஆகும். எனவே

$$\text{நீரில் உள்ள O-H பிணைப்பின் பிணைப்பு ஆற்றல்} = \frac{120 + 101}{2} \text{ K.Cal}$$

$$= 110.5 \text{ கலோரி}$$

எனவே ஒரு பிணைப்பின் பிணைப்பு ஆற்றலென்பது பல மூலக்கூறுகளிலுள்ள அப்பிணைப்பினுடைய ஆற்றல்களின் சராசரி ஆகும்.

ஈரணு மூலக்கூறுகளில் உள்ள பிணைப்பைக் கருதினால், அவைகளின் பிரிகை ஆற்றலும், பிணைப்பு ஆற்றலும் ஒன்றே, ஆனால் பல்லணு மூலக்கூறுகளில் இவை இரண்டும் சமமல்ல. சான்றாக மீதேன் மூலக்கூறை எடுத்துக் கொள்வோம். மீதேனிலுள்ள நான்கு C - H பிணைப்புகளைச் சிதைத்துப் பிரிக்கத் தேவைப்படும் ஆற்றல்கள் வெவ்வேறாக உள்ளன. இம்மூலக்கூறிலுள்ள C - H பிணைப்பு ஆற்றல், நான்கு C - H பிணைப்புகளின் பிரிகை ஆற்றல்களின் சராசரியாகும். மீதேன் படிப்படியாகப் பிரிகை அடையத் தேவையான ஆற்றல்கள் வருமாறு



$$\left. \begin{array}{l} \text{எனவே, C-H பிணைப்பின்} \\ \text{பிணைப்பு ஆற்றல்} \end{array} \right\} = \frac{102 + 100 + 110 + 82}{4} = \frac{394}{4}$$

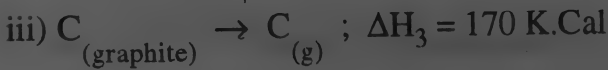
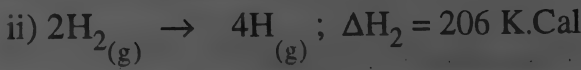
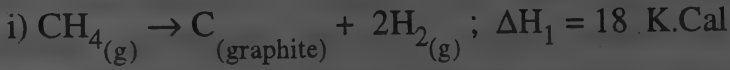
= 98.5 கி. கலோரி.

பிணைப்பு ஆற்றல்களிலிருந்து பல சேர்மங்களின் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடலாம். பல வினைகளின் வினைவெப்பங்களைக் கணக்கிடலாம். இந்த வகைக்

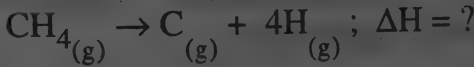
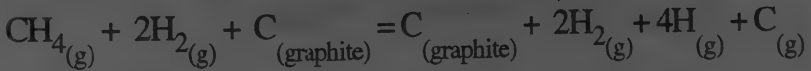
கணக்கீடுகளில் மூலக்கூறுகள் பல உடனிசைவு அமைப்புகளில் நிலவுவன என்றால், உடனிசைவு ஆற்றலையும் கணக்கில் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும்.

பிணைப்பு ஆற்றல்களை வெப்ப வேதிக் கணக்கீடுகள் மூலம் பெறுதல் எடுத்துக்காட்டு

மீதேனிலுள்ள C-H பிணைப்பின் பிணைப்பு ஆற்றலைக் கணக்கிடுதல்



சமன்பாடு (i) + (ii) + (iii)



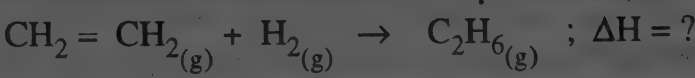
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 18 + 206 + 170 = 394 \text{ கி.கலோரி.}$$

394 கி.கலோரி ஆற்றல் நான்கு C-H பிணைப்புகளைப் பிளக்கத் தேவைப்படுகிறது. எனவே ஒரு C-H பிணைப்பைப் பிளக்க $\frac{394}{4}$ அதாவது 98.5 கி. கலோரி ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது.

இதுவே மீதேனில் C-H பிணைப்பின் பிணைப்பு ஆற்றல் எனலாம்.

பிணைப்பு ஆற்றல்களின் பயன்கள்

1. பிணைப்பு ஆற்றலைப் பயன்படுத்தி வினைகளின் என்தால்பியை நிர்ணயித்தல்



இங்கு வினைபடுபொருட்கள் பக்கம், எத்திலீனிலுள்ள ஒரு C=C பிணைப்பும், ஒரு H-H பிணைப்பும், பிளவுபடுகின்றன. வினைபொருட்களின் பக்கம், ஒரு C-C பிணைப்பும், இரண்டு C-H பிணைப்புகளும் உருவாகி ஈதேனைத் தருகின்றன. மேற்கண்ட பிணைப்புகளின் பிணைப்பு ஆற்றல்கள் வருமாறு:

$$E_{\text{C}=\text{C}} = 145 \text{ கி.கலோரி / மோல்}$$

$$E_{\text{H}-\text{H}} = 103 \text{ கி.கலோரி / மோல்}$$

$$E_{\text{C}-\text{C}} = 80 \text{ கி.கலோரி / மோல்}$$

$$E_{\text{C}-\text{H}} = 99 \text{ கி.கலோரி / மோல்}$$

ΔH = பிளவுபடும் பிணைப்புகளின் ஆற்றல்கள் - உருவாகும் பிணைப்புகளின் ஆற்றல்கள்

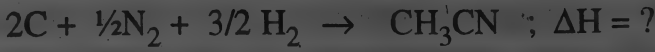
$$\Delta H = [E_{\text{C}=\text{C}} + E_{\text{H}-\text{H}}] - [E_{\text{C}-\text{C}} + 2E_{\text{C}-\text{H}}]$$

$$= (145 + 103) - (80 + 2 \times 99)$$

$$= 248 - 278$$

$$= -30 \text{ கி. கலோரி.}$$

2. சேர்மங்களின் உருவாதல் என்தால்பியை நிர்ணயித்தல்



பிணைப்பு ஆற்றல்கள் பின்வருமாறு:

$$E_{N \equiv N} = 225 \text{ கி.கலோரி / மோல்}$$

$$E_{C-C} = 80 \text{ கி.கலோரி / மோல்}$$

$$E_{C \equiv N} = 212 \text{ கி.கலோரி / மோல்}$$

$$E_{H-H} = 103 \text{ கி.கலோரி / மோல்}$$

$$E_{C-H} = 99 \text{ கி.கலோரி / மோல்}$$

$$\Delta H = [\frac{1}{2}E_{N \equiv N} + \frac{3}{2}E_{H-H}] - [3E_{C-H} + E_{C-C} + E_{C \equiv N}]$$

$$= (\frac{1}{2} \times 225 + \frac{3}{2} \times 103) - (3 \times 99 + 80 + 212)$$

$$= 267 - 589$$

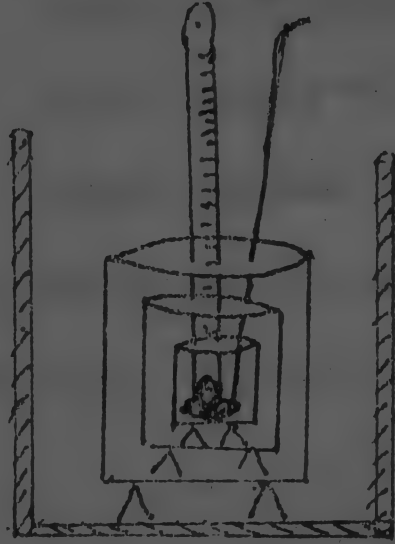
$$= -322 \text{ கி. கலோரி.}$$

3. உடனிசைவு ஆற்றலை நிர்ணயித்தல்

சேர்மங்களில் உடனிசைவு ஆற்றலைக் கண்டறிய பிணைப்பு ஆற்றல் பயன்படுகிறது. பொதுவாக பிணைப்பு ஆற்றலைக் கொண்டு கணக்கிடப்படும், உருவாதல் என்தால்பியின் மதிப்பானது சோதனையிலிருந்து பெறப்படும் மதிப்பை ஒத்திருக்கும். ஆனால் இவ்விரு மதிப்புகளும் மிகவும் வேறுபடுமானால், அப்போது மூலக்கூறில் உடனிசைவு உள்ளது

என்று பொருள். இந்த வேறுபாடே மூலக்கூறின் உடனிசைவு ஆற்றல் ஆகும். சான்றாக, சோதனையில் பெறப்பட்ட பென்சினின் உருவதால் வெப்பம் -5534.1 K.J. பிணைப்பு ஆற்றல்களிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட உருவதால் வெப்பம் -5534.1 K.J. இவ்விரு மதிப்புகளும் வேறுபட்டிருப்பதால், பென்சின் மூலக்கூறில் உடனிசைவு உள்ளது என அறிகிறோம். இவ்விரு மதிப்புகளுக்குமிடையேயுள்ள வேறுபாடான, -150 K.J. , என்பது பென்சினின் உடனிசைவு ஆற்றலாகும்.

வினைகளின் வெப்பமாற்றங்களைச் சோதனைகள் வழியாக அளந்தறிதல் (ஆஸ்வால்டு கலோரிமீட்டர்)



ஆஸ்வால்டு கலோரிமீட்டர்

தாமிரத்தால் செய்யப்பட்ட இக்கலோரி மீட்டரின் உப்புறம் வெள்ளி மூலாம் பூசப்பட்டிருக்கும். இக்குவளையை தாமிரத்தால் செய்த மற்றொரு பெரிய குவளையினுள், எப்பொனைட் கட்டைகளின் மேல் ஒன்றை ஒன்று தொடாமல் வைக்க வேண்டும். மீண்டும் இப்பெரிய குவளையை வெப்பக் காப்பிடப்பட்ட அதை விடப் பெரிய குவளைக்குள் வைத்து, கடத்து, தகைப்பு, கதிர்வீச்சு (Conduction, Convection, Radiation) முதலிய வழிகளில் வெப்பம்

வெளியேறாமல் பாதுகாக்கப்படுகிறது. இம்மூன்று குவளைகளையும் எப்பொனைட்டால் செய்த தட்டுகளில் மூடி வைக்க வேண்டும். இம்மூடிகளிலுள்ள சிறு துளைகள் வழியாக ஒரு கலக்கியைச் செருகி உள்ளிருக்கும் கலோரிமீட்டரிலுள்ள திரவத்தில் அமிழ்ந்திருக்கும்படி வைக்க வேண்டும். இம்முறையில் வெப்பமாற்றங்களை அளந்தறிய பெக்மான் வெப்பமானி பயன்படுகிறது. கரைசல் வெப்பத்தையும் நடுநிலையாதல் வெப்பத்தையும் இந்த வெப்பமானியின் உதவி கொண்டு அளக்கலாம்.

கரைசல் வெப்பத்தை அளத்தல்

1. ஆஸ்வால்டு கலோரிமீட்டரின் வெப்பச்சமான நீர் கணக்கிடப்படுகிறது. (w gm)

2. 200 மி.லி. நீரைக் கலோரிமீட்டரில் எடுத்துக் கொண்டு வெப்பநிலை (T_1) குறிக்கப்படுகிறது.

3. எடை தெரிந்த கரைபொருளை (w_1 gm) சேர்த்து விரைவாக நன்கு கலக்கி, முடிவு வெப்பநிலை T_2 குறிக்கப்படுகிறது. வெப்பநிலை மாற்றம் ($T_2 - T_1$)

4. அக்கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை M என்றால்
கரைசல் வெப்பம், $\Delta H = \frac{(200 + w)(T_2 - T_1)M}{w_1}$

ΔH ன் குறி மதிப்பு ($T_2 - T_1$) குறியைப் பொறுத்திருக்கும்.

$T_2 > T_1$ ஆக இருந்தால் வெப்பம் வெளிவிடப்படுகிறது. எனவே, $\Delta H = -ve$.

$T_2 < T_1$ ஆக இருந்தால் வெப்பம் உட்கொள்ளப்படுகிறது. எனவே, $\Delta H = +ve$.

நடுநிலையாதல் வெப்பத்தை அளந்தறிதல்

1. ஆஸ்வால்ட் கலோரி மீட்டரின் வெப்பச்சமான நீர் முதலில் கண்டறியப்படுகிறது. (wg)

2. $\frac{N}{2}$ HCl அமிலத்தில் 100 c.c ஐ கலோரி மீட்டரில் எடுத்துக் கொண்டு கரைசலின் வெப்பநிலையைக் குறித்துக் கொள்ள வேண்டும். ஒரு முகவையில் $\frac{N}{2}$ NaOH எடுத்துக் கொண்டு இதன் வெப்பநிலை பதிவு செய்யப்படுகிறது.

3. 100 c.c. NaOH கரைசலை முகவையிலிருந்து, கலோரி மீட்டருக்கு விரைவாகப் பிப்பெட செய்து, நன்கு கலக்கி, கலவையின் வெப்பநிலை குறித்துக் கொள்ளப்படுகிறது.

$$\text{வெப்பநிலை உயர்வு} = (T_2 - T_1)^\circ \text{C}$$

எனவே 100 c.c. $\frac{N}{2}$ அமிலத்தை, 100 c.c. $\frac{N}{2}$ காரத்தால், நடுநிலையாக்கும் போது, வெளிவிடப்பட்ட வெப்ப ஆற்றல் = $(200 + w)(T_2 - T_1) = x$ கலோரி. எனவே 1000 c.c. 1N. HCl ஐ நடுநிலைப்படுத்தும் போது வெளிவிடப்பட்ட வெப்ப ஆற்றல் =

$$= \frac{x}{100} \times 1000 \times \frac{1}{0.5}$$

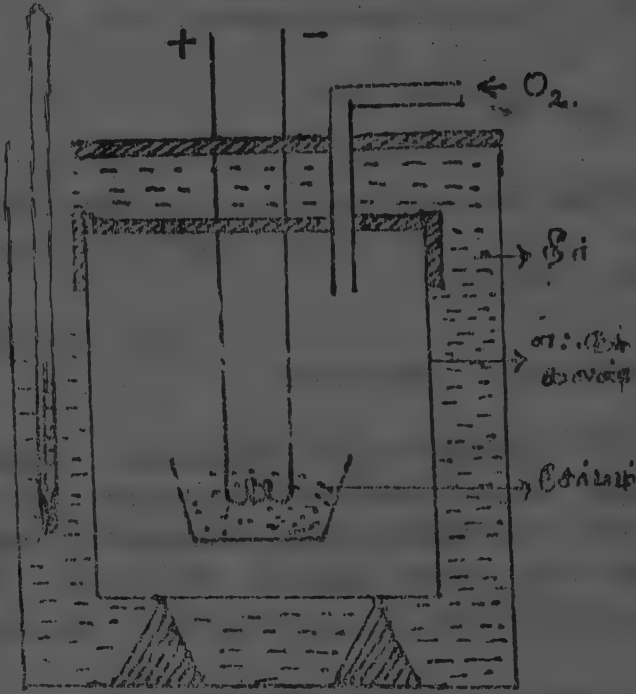
$$= 20x \text{ கலோரிகள்}$$

HCl, NaOH ன் நடுநிலையாதல் வெப்பம் = $20x$ கலோரிகள்

எரிதல் வெப்பத்தை அளத்தல்

பாம் கலோரிமீட்டரின் (Bomb Calorimeter) உதவியுடன் எரிதல் வெப்பம் கணக்கிடப்படுகிறது. பாம் கலோரிமீட்டரின் இரு மின்முனைகளுடன் இணைக்கப்பட்ட சிறுதட்டில் எடை தெரிந்த சேர்மத்தை எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். சாதனத்தின் மேற்புறத்திலுள்ள சிறு துளை வழியாக அதிக அழுத்தத்தில் ஓக்ஸிஜன் அயுவைச் செலுத்த வேண்டும்.

பாம் கலோரிமீட்டர் மின்முனைகள்



இக்கலோரிமீட்டரை பெரிய அண்டா நிறைய அளவு தெரிந்த நீரில் அமிழ்த்தி வைக்க வேண்டும். சோதனை தொடங்குவதற்கு முன்னுள்ள வெப்பநிலையைக் குறித்துக் கொள்ள வேண்டும். மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தி மின்முனைகளில் பொருத்தியிருக்கும் கம்பி எரிபொருளைப் பற்ற வைக்கும். எரிபொருள் முற்றிலும் எரிந்து, அதனால் ஏற்படும் வெப்பம் நீருக்குச் செல்கிறது. நீரை நன்றாகக் கலக்கிவிட்டு வெப்பநிலையைக் குறிக்க வேண்டும்.

கணக்கீடு

கலோரி மீட்டரின் வெப்பச் சமான நீர் = w

வெப்பநிலை உயர்வு = $T_2 - T_1 = Q$

எரிபொருளின் எடை = w_1 gm

நீரின் எடை = W gm

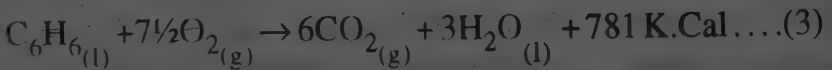
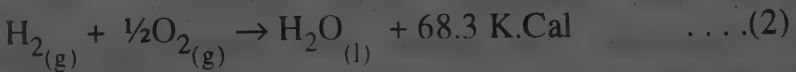
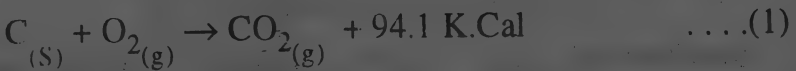
கரைபொருளின் மூலக்கூறுஎடை = M

$$\therefore \Delta H = \frac{(W + w) Q \times M}{w_1}$$

எரிதல் வெப்பம் தெரிந்த ஒரு பொருளை முதலில் எரிய விட்டுக் கலோரிமீட்டரின் வெப்பச் சமான நீர் கணக்கிடப்படுகிறது.

தீர்வு செய்யப்பட்ட கணக்குகள்

1. 25 °C அழுத்தம் மாறா நிலையிலும், பருமன் மாறா நிலையிலும் திரவ பென்சீனின் உருவாதல் வெப்பங்களைக் கணக்கிடுக. பென்சீனின் எரிதல் வெப்பம், CO_2 மற்றும் நீரின் உருவாதல் வெப்பங்கள் முறையே -781 K.Cal , -94.1 K.Cal , மற்றும் -68.3 K.Cal .



சமன்பாடு 3ன் படி,

6 மூலக்கூறு CO_2 ன் உருவாதல் வெப்பம் + 3 மூலக்கூறு நீரின் உருவாதல் வெப்பம் - 1 பென்சின் மூலக்கூறின் உருவாதல் வெப்பம் = வினைவெப்பம் (C_2H_6 ன் எரிதல் வெப்பம்)

[$\therefore \Delta H = \Delta H_f$ வினைபொருட்கள் - ΔH_f வினைபடுபொருட்கள்
இங்கு ΔH_f - உருவாதல் வெப்பம்)

$$\therefore 6 \times -94.1 + 3 \times -68.3 - x = -781 \text{ K.Cal}$$

$$\therefore x = -204.9 - 564.6 + 781 \text{ K.Cal}$$

$$\therefore \Delta H = 11.5 \text{ K.Cal}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$11.5 = \Delta E - 3 \times 0.002 \times 298 \quad (\text{சமன்பாடு 4 ல் } \Delta E = -3)$$

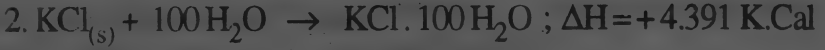
$$\therefore \Delta E = 11.5 + 1.788 = 13.288 \text{ K.Cal}$$

மாறா அழுத்தத்தில் பென்சினின் உருவாதல் வெப்பம் = 11.5 K.Cal

மாறாப் பருமனில் உருவாதல் வெப்பம் = 13.288 K.Cal

2. ஒரு மோல் $\text{KCl}_{(s)}$ ஐ 50 மோல் நீரிலும், 100 மோல் நீரிலும் கரைக்கும்போது ஏற்படும் வெப்பத்தின் அளவு முறையே 4.276, 4.391 கி. கலோரிகள் என்றால் 50 மோல் நீரில் ஒரு மோல் $\text{KCl}_{(s)}$ கரைந்த கரைசலின் செறிவைப் பாதிയാக்கும்படி நீர்க்கையில் உருவாகும் நீர்த்தல் வெப்பம் எவ்வளவு ?

கொடுக்கப்பட்டுள்ளவை

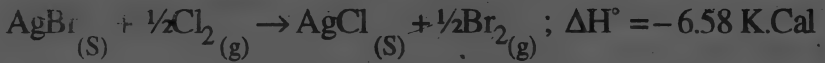


சமன்பாடு (2) - சமன்பாடு (1)

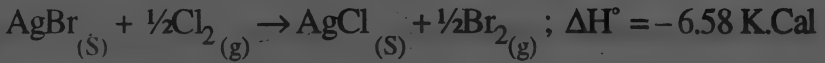


எனவே $\text{KCl} \cdot 50 \text{H}_2\text{O}$ ஐ $\text{KCl} \cdot 100 \text{H}_2\text{O}$ ஆக நீர்க்கும் போது உட்கொள்ளப்படும் வெப்பத்தினளவு 115 கலோரிகள் ஆகும்.

3. 25°C வெப்பநிலையில் $\text{AgCl}_{(s)}$ ன் உருவாதல் வெப்பம் 30.36 கி. கலோரி / மோல் எனக் கொண்டு $\text{AgBr}_{(s)}$ ன் உருவாதல் வெப்பத்தை 25°C ல் கீழ்க்காணும் வினையிலிருந்து கணக்கிடுக.



வினை



$$? + 0 \rightarrow -30.36 + 0$$

$$\Delta H^\circ_{\text{வினை}} = [(30.36 + 0) - (\Delta H_f \text{AgBr} + 0)]$$

$$-6.58 = -30.36 - \Delta H_f \text{AgBr}$$

$$\therefore \text{சில்வர் புரோமைடின் உருவாதல் வெப்பம்} = -30.36 + 6.58 \text{ கி.கலோரி}$$

$$= -23.78 \text{ கி.கலோரி.}$$

4. 100 கி நீரற்ற காப்பர் சல்ஃபேட் மிகுதியான நீரில் கரைக்கப்பட்டதால் 10. கி.கலோரி வெப்பம் உண்டானது. அதே அளவுள்ள $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ படிகங்கள் மிகுதியான நீரில் கரைக்கப்பட்ட போது 1.1 கி.கலோரி வெப்பம் உறிஞ்சப்படுகிறது. CuSO_4 ன் நீரேற்ற வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

$$100 \text{ கி. நீரற்ற } \text{CuSO}_4 \text{ உள்ளமோல்களின் எண்ணிக்கை} = \frac{100}{159} \text{ மோல்}$$

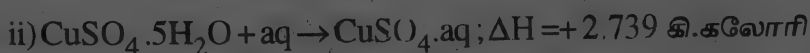
$$\therefore \text{CuSO}_4 \text{ ன் கரைசல் வெப்பம்} = \frac{-10 \times 159}{100} \text{ கி.கலோரி}$$

$$= -15.9 \text{ கி. கலோரி}$$

$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ கி. CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ படிகத்திலுள்ள} \\ \text{மோல்களின் எண்ணிக்கை} \end{array} \right\} = \frac{100}{249} \text{ மோல்}$$

$$\therefore \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ ன் கரைசல் வெப்பம்} = \frac{1.1 \times 249}{100} \text{ கி.கலோரி}$$

$$= +2.739 \text{ கி. கலோரி.}$$



சமன்பாடு 1 லிருந்து சமன்பாடு 2 ஐக் கழித்தால்



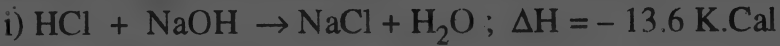
$$= -18.639 \text{ K.Cal}$$

$$\text{CuSO}_4 \text{ ன் நீரேற்ற வெப்பம்} = -18.639 \text{ கி.கலோரி}$$

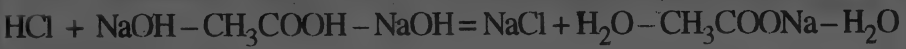
5. ஒரு மோல் சோடியம் அசெட்டேட் கொண்ட நீர்த்த கரைசலுடன், ஒரு மோல் HCl அமிலம் கொண்ட நீர்த்த கரைசலைக் கலந்தால் உண்டாகும் வினையின் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக. HCl மற்றும் NaOH-ன் நடுநிலையாதல் வெப்பம். - 13.6 K.Cal; அசெட்டிக் அமிலம் மற்றும் சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடின் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் - 13.1 K.Cal எனக் கொள்க.



கொடுக்கப்பட்டுள்ளவை

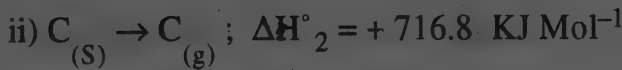


சமன்பாடு (1) லிருந்து சமன்பாடு (2) ஐக் கழித்தால்,



$$\therefore \Delta H = -13.6 - (-13.1) = -0.5 \text{ K.Cal}$$

6. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள விவரங்களிலிருந்து மெத்தனாலிலுள்ள C-O பிணைப்பு எந்தால்பியைக் கணக்கிடுக

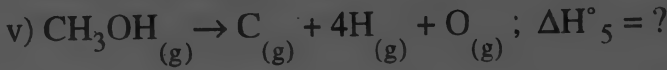


C - H பிணைப்பு எந்தால்பி = 403 KJ Mol⁻¹

O - H பிணைப்பு எந்தால்பி = 463.6 KJ Mol⁻¹

தீர்வு

CH₃OH_(g) ஐச் சிதைக்கத் தேவையான எந்தால்பி மதிப்பு,



சமன்பாடுகள் (ii), (iii), மற்றும் (iv) ஐக் கூட்டி, சமன்பாடு (i) ஐக் கழித்தால் சமன்பாடு (v) கிடைக்கும்.

$$\Delta H^\circ_5 = \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_1$$

$$= +716.8 + 872 + 249 - (-200) \text{ KJ}$$

$$= 2037.8 \text{ KJ / mol}$$

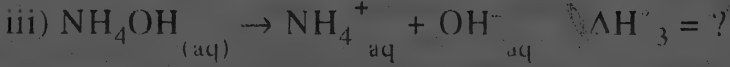
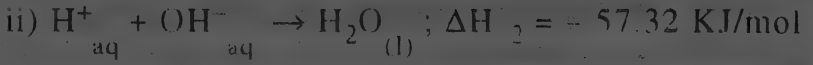
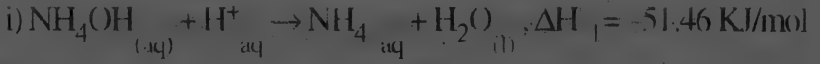
மெத்தனாலில் 3 C - H பிணைப்புகளும், ஒரு C - O பிணைப்பும், ஒரு O - H பிணைப்பும் உள்ளது.

$$\therefore 2037.8 \text{ KJ} = 3 [\Delta H^\circ_{\text{C-H}}] + 1 [\Delta H^\circ_{\text{C-O}}] + 1 [\Delta H^\circ_{\text{O-H}}]$$

$$= 3 \times 403 + x + 1 \times 463.6$$

$$\therefore \Delta H^\circ_{\text{C-O}} = 365.2 \text{ KJ / mol}$$

7. NH₄OH மற்றும் HCl அமிலம் ஆகியவற்றின் நடுநிலையாக்கல் எந்தால்பி 51.46 KJ / mol. NH₄OH ன் அயனியாதல் எந்தால்பியைக் கணக்கிடவும். NaOH மற்றும் HCl ன் நடுநிலையாக்கல் எந்தால்பி மதிப்பு 57.32 KJ/mol எனக்கொள்க.



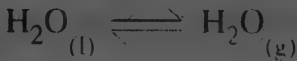
சமன்பாடு (i) லிருந்து (ii) ஐக் கழித்தால் சமன்பாடு (iii) கிடைக்கும்.

$$\therefore \Delta H_3 = -51.46 - (-57.32)$$

$$= 5.86 \text{ K.J. /mol}$$

8. 373°K வெப்ப நிலையில் நீரின் ஆவியாதல் எந்தால்பி 40.67 K.J / mol , 353°K வெப்பநிலையில் நீரின் ஆவியாதல் எந்தால்பி மதிப்பைக் கணக்கிடுக. மாறா அழுத்தத்தில், இவ்வெப்பநிலையில் வீச்சிற்குள் நீர் மற்றும் நீராவியின் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன்கள் முறையே 75.312 மற்றும் 33.89 K.J / mol எனக் கொள்க.

தீர்வு



$$\Delta C_p = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1}$$

$$\Delta H_1 = 40.67 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$= 4067 \text{ J. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = ?$$

$$\Delta H_2 = ?$$

$$T_2 = 353^\circ \text{K}; T_1 = 373^\circ \text{K}$$

$$\Delta C_p = C_{p\text{H}_2\text{O}_{(g)}} - C_{p\text{H}_2\text{O}_{(l)}}$$

$$= 33.89 - 75.312 = -41.422 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$(T_2 - T_1) \Delta C_p = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

$$\therefore (353 - 373) \times -41.422 = \Delta H_2 - 40670$$

$$(\text{or}) \Delta H_2 = (-20 \times 41.422) + 40670 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$= 828.44 + 40670$$

$$= 41498.44 \text{ J.mol}^{-1}$$

353°K வெப்பநிலையின் நீரின் ஆவியாதல் என்தால்பி 414.9844 J.mol⁻¹

வினாக்கள்

1. ஹெஸ்ஸின் வெப்பம் மாறா கூட்டல் விதியைக் கூறி விளக்குக.

2. அழுத்தம் மாறா நிலையில் வினைவெப்பம், கனஅளவு மாறா நிலையில் வினைவெப்பம் ஆகியவற்றை விளக்குக. அவை எவ்வாறு ஒன்றுடன் ஒன்று தொடர்புபடுத்தப்படுகின்றன.

3. நடுநிலையாதல் வெப்பத்தை வரையறுக்க. வீரியம் மிகுந்த அமிலத்தின் மிக நீர்த்த கரைசலை, வீரியம் மிகுந்த காரத்தின் மிக நீர்த்த கரைசலால் நடுநிலையாக்கும்போது

வெளிவிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவு மாறிலியாக உள்ளது. விளக்குக.

4. வெப்பஇயக்கவியல் விதிகளை வரையறுக்க. அவை எவ்வாறு வெப்ப இயக்கவியல் முதல் விதியுடன் தொடர்பு படுத்தப்படுகின்றன.

5. கிர்ச்சாஃப் சமன்பாட்டை வருவிக்க. (அல்லது) வினை வெப்பத்திற்கும் வெப்பநிலைக்குமுள்ள தொடர்பிற்கான சமன்பாட்டை வருவிக்க.

6. உருவாதல் வெப்பம், எரிதல் வெப்பம் ஆகியவற்றை எடுத்துக்காட்டுகளுடன் விவரிக்க. அவற்றின் முக்கியத்துவங்கள் யாவை?

7. தொகுப்புக் கரைசல் வெப்பம், பகுப்புக் கரைசல் வெப்பம் ஆகியவற்றை விளக்குக.

8. பிணைப்பு ஆற்றல் என்றால் என்ன?

9. பிணைப்பு ஆற்றலுக்கும், பிணைப்புப் பிளவு ஆற்றலுக்குமுள்ள வேறுபாடு யாது?

10. விளக்குக :

i) உருகுதல் என்தால்பி

ii) ஆவியாதல் என்தால்பி

iii) பதங்கமாதல் என்தால்பி

iv) நீரேற்ற என்தால்பி

தீர்வு செய்யப்படுவதற்கான கணக்குகள்

1. எத்தில் ஆல்கஹாலின் எரிதல் வெப்பம் -330 K.Cal . நீர் ஆகியவற்றின் உருவாதல் வெப்பங்கள் முறையே -94.3 K.Cal , -68.5 K.Cal என்றால் $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ன் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக

(விடை : -64.1 K.Cal)

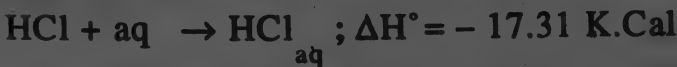
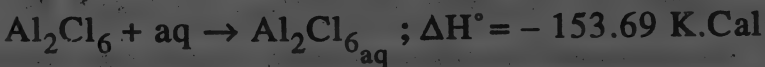
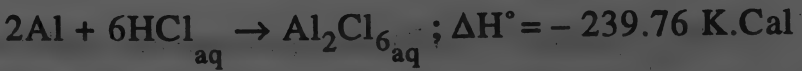
2. கார்பன், ஹைட்ரஜன், மீத்தேன் ஆகியவற்றின் வெப்பங்கள் முறையே -393.7 K.J , -285.7 K.J , -890.3 K.J . என்றால் மீத்தேனின் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை -74.8 K.J.)

3. சாய்சதுரக் கந்தகம், ஊசிவடிவக் கந்தகம் ஆகியவற்றின் எரிதல் வெப்பங்கள் முறையே -291.4 K.J , -295.4 K.J . என்றால், சாய்சதுரக் கந்தகம், ஊசிவடிவக் கந்தகமாக மாறும் இடைநிலை வெப்பநிலைக் கணக்கிடுக.

(விடை : $\Delta H = 4.0 \text{ KJ}$)

4. கீழ்க்கண்ட விவரங்களிலிருந்து நீரற்ற Al_2Cl_6 ன் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.



(விடை : -322.93 K.Cals)

5. கார்பன், சல்ஃபர் CS_2 ஆகியவற்றின் எரிதல் வெப்பங்கள் முறையே -96.9 K.Cal , -71 K.Cal , -26.5 K.Cal என்றால் CS_2 ன் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை : 212.4 K.Cal)

6. அம்மோனியா, நைட்ரஜன் ஆகியவற்றின் எரிதல் வெப்பங்கள் முறையே -90.6 , -68.9 கி.கலோரி என்றால் அம்மோனியாவின் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை : $\Delta H = -14.25$ கி.கலோரி / மோல்)

7. எத்திலீன், ஈதேன், ஹைட்ரஜன் ஆகியவற்றின் எரிதல் வெப்பங்கள் முறையே -331.6 , -368.4 , -68 K.Cal என்றால் எத்திலீனின் ஹைட்ரஜன் ஏற்ற வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை : -31.2 K.Cal)

8. நிலை அழுத்தத்தில 17°C ல் C , CO ஆகியவற்றின் எரிதல் வெப்பம் முறையே -96.96 , -67.96 கி.கலோரிகள் என்றால் CO ன் உருவாதல் வெப்பத்தை நிலையான அழுத்தத்திலும், நிலையான கன அளவிலும் கணக்கிடுக.

(விடை : $\Delta H = -29 \text{ K.Cal}$; $\Delta H = -29.29 \text{ K.Cal}$)

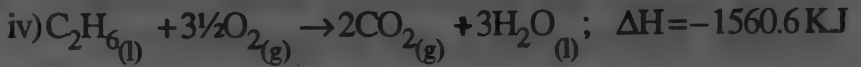
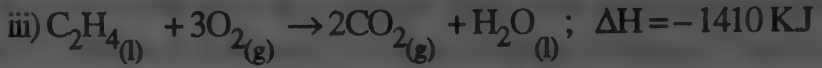
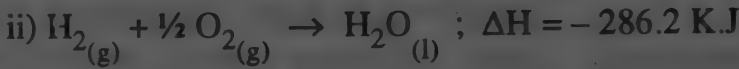
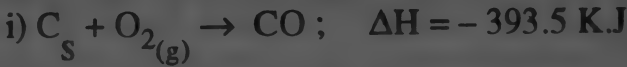
9. $H_{2(g)}$ லுள்ள $H-H$ பிணைப்பு எந்தால்பி 436 KJ.mol^{-1}
 $N_{2(g)}$ - லுள்ள $N-N$ லுள்ள பிணைப்பு எந்தால்பி $941.3 \text{ KJ.mol}^{-1}$ எனவும், அம்மோனியாவாயுவின் உருவாதல் எந்தால்பி -46 KJ.mol^{-1} எனவும் கொண்டு, அம்மோனியா மூலக்கூறிலுள்ள $N-H$ பிணைப்பின் சராசரி பிணைப்பு எந்தால்பி மதிப்பைக் கணக்கிடவும்.

(விடை : $390.2 \text{ KJ.mol}^{-1}$)

10. 17°C வெப்பநிலையில் மாறா அழுத்தத்தில் குளுக்கோஸின் எரிதல் வெப்பம் -651 K.Cal . விளைபொருளாகக் கிடைக்கும் நீர் ஆவி நிலையிலுள்ளதாகக் கருதி, குளுக்கோஸின் எரிதல் வெப்பத்தின் மாறாப் பருமனில் கணக்கிடுக.

(விடை : $\Delta H = -654.48 \text{ K. Cal}$)

11. கீழ்க்கண்ட புள்ளி விவரங்களிலிருந்து 25°C வெப்பநிலையில் ஈதேன், எத்திலீன் ஆகியவற்றின் உருவாதல் வெப்பங்களைக் கணக்கிடவும்.



(விடை : எத்திலீனின் உருவாதல் வெப்பம் $= +50.6 \text{ K.J}$;
ஈத்தேனின் உருவாதல் வெப்பம் $= -85 \text{ K.J}$)

வெப்ப இயக்கவியல் இரண்டாம் விதி

தானியங்கு செயல்முறைகள் (Spontaneous Processes)

வெளித்தூண்டுதல் இல்லாமலேயே ஓர் அமைப்பினுள் நிகழும் மாற்றங்கள் தன்னிச்சையான மாற்றங்கள் அல்லது தானியங்குச் செயல்முறைகள் எனப்படும். இவ்வகைச் செயல்முறைகளின் இயல்புகளைக் கீழ்க்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகள் குறிக்கின்றன.

1. அதிக அழுத்தமுள்ள வாயுவால் நிரம்பிய கலன்

ஒன்றும், குறைந்த அழுத்தமுள்ள வாயுவால் நிரம்பிய கலன ஒன்றும் ஒரு குழாயினால் இணைக்கப்பட்டால், வாயு, அதிக அழுத்தமுள்ள பகுதியிலிருந்து குறைந்த அழுத்தமுள்ள பகுதிக்குப் பாய்கிறது. இது இரண்டு அழுத்தங்களும் சமமாகும் வரை நிகழ்கிறது. இரண்டு அழுத்தங்களும் சமமான உடன் ஒரு எந்திரச் சமநிலை தோன்றுகிறது. நிகழும் செயல் முறையிலிருந்து இது ஒரு மீளாச் செயல்முறை என்பதும் தெளிவாகிறது.

2. நீர் உயர்ந்த நிலையிலிருந்து தாழ்ந்த பகுதிக்குத் தன்னிச்சையாகப் பாயும். தாழ்ந்த நிலையிலிருந்து நீரை உயர்நிலைக்குக் கொண்டு வர வேண்டுமாயின் புறத்துணையை நாட வேண்டும்.

3. ஒரு முனை சூடாகவும், மற்றொரு முனை குளிர்ச்சியாகவும் உள்ள உலோகத் தண்டு தன்னிச்சையாக வெப்பச்சமநிலையை அடைகிறது. அதாவது வெப்பம் அதிகமாக உள்ள பகுதியிலிருந்து வெப்பம் குறைவாக உள்ள பகுதிக்கு வெப்ப ஆற்றல் தன்னிச்சையாகக் கடந்து செல்லும். இதற்கு மாறான செயல் தானாக நடைபெறுவதில்லை.

புறத்துணையின்றித் தானியியங்கியாக நடைபெறும் செயல்கள் இயற்கையில் மீளா வினைகளாக இருக்கும். இயற்கையில் நடக்கும் செயல்கள் ஒரே திசையை நோக்கிச் செல்வதற்குக் காரணம் ஒவ்வொரு செயலும் சமநிலையை அடைய முயல்வதேயாகும்.

முதல்விதியின் குறைபாடுகள்

1. எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட அமைப்பினால் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்திற்கும், அதனால் செய்யப்பட்ட வெளி வேலைக்குமிடையே உள்ள சார்பினை வெப்ப இயக்கவியலின் முதலாம் விதி விளக்குகிறது. ஆனால் வெப்பத்தை உட்கொண்ட விதத்தையும், அவ்வெப்பம் எத்திசையில் செல்லவல்லது என்பதையும் கூறவில்லை.

2. இயற்கையில் நிகழும் வினைகள் அனைத்தும் தானியங்கும் வினைகளாக ஒரே திசையில் நிகழ்கின்றன. மாறாக மீள்வினைகளாக, அதாவது சமநிலையினின்றும் சமநிலை அல்லாத நிலைக்கு இயங்கினால் அதற்கு முதல்விதி தடை விதிப்பதில்லை. இருப்பினும் அத்தகைய முரண்பாடு நிகழ்வதில்லை. எனவே முதல்விதி ஒரு வினை எத்திசையில் தன்னிச்சையாக இயங்கும் என்பதை விளக்கவில்லை.

3. வெப்ப இயக்கவியலின் முதல்விதி பலவித ஆற்றல்களின் சமானத்தன்மையைக் காட்டுகிறது. இயந்திர ஆற்றல், மின்னாற்றல் போன்றவை முழுமையாக வெப்ப ஆற்றலாக மாற்றப்படுகின்றன. இதே போல் வெப்ப ஆற்றலும் முழுமையாகப் பிற ஆற்றலாக மாற்றப்பட முடியும் என நாம் எதிர்பார்க்கலாம். ஆனால் உண்மையில் இது நிகழ்வதில்லை.

4. ஒரு வினை நிகழுமா, நிகழாதா என முதல்விதி அறுதியிட்டு உரைப்பதில்லை. 'நிகழ்ந்தால்' என்ற ஐயப்பாட்டு அடிப்படையில் வரையறுக்கப்படுகிறது.

வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம்விதி

தன்னிச்சையான செயல் முறைகளில் மாற்றங்கள் எத்திசை 3நாக்கி நிகழ்கின்றன என்பது பற்றிய அனுபவ அறிவின் தொகுப்பு இரண்டாம்விதி எனலாம். இதனைக் கீழ்க்கண்டவாறு வரையறுக்கலாம்.

1. குளிர்ந்த நிலையிலுள்ள பொருளிலிருந்து துடேறிய நிலையிலுள்ள பொருளுக்கு வெப்பம் தனக்குத்தானே கடந்து செல்லாது.

2. அமைப்பில் ஏதாவது ஒரிடத்திலாவது அல்லது சுற்றுப்புறத்திலாவது வேறு மாற்றங்களை உண்டாக்காமல் வெப்பத்தின் முழு அளவும் சமான அளவு வேலையாக மாறாது.

3. தானியங்குப் பொறி ஒன்று புறத் துணையின் உதவி இன்றி ஓரிடத்திலிருந்து அதை விட வெப்பநிலை அதிகம் உள்ள இடத்திற்கு வெப்பத்தைக் கடத்திச் செல்ல முடியாது. (கிளாசியஸ் கூற்று)

4. வெளியிலோ, வேறு இடங்களிலோ மாற்றங்களை ஏற்படுத்தாமல் வெப்ப ஆற்றல் முழுவதையும் அதற்குச் சமானமான வெளிவேலையாக மாற்றக்கூடிய சுற்றுப் பணிபுரியும் பொறியினைத் தோற்றுவிக்க முடியாது. (பிளாங்க் கூற்று)

5. ஒரே ஒரு வெப்பத் தோற்றுவாயின் உதவியுடன் ஒரு பொறி ஆக்க வேலையில் ஈடுபடமுடியாது. (கெல்வின் பிளாங்க் கூற்று) அதாவது ஒரு பொறிக்கு 100% திறன் இருக்க முடியாது. உட்கொண்ட வெப்பத்தின் ஒரு பகுதியே வேலைக்குப் பயன்படும். எஞ்சிய வெப்பம் வெப்பத் தொட்டிக்கு உமிழப்படும்.

6. ஒரு பொருளினை, சூழனின் குறைவான வெப்ப நிலையை விடக் குளிர்வித்துத் தொடர்ந்து வேலையைப் பெற இயலாது (தாம்ஸன் கூற்று)

7. மீளும் செயல்முறையில் அமைப்பு, சுற்றுப்புறம் ஆகியவற்றின் மொத்த என்ட்ரோபி மதிப்பு மாறிலியாகும். மீளர்ச் செயல் முறையில் இம்மதிப்பு அதிகரிக்கிறது. அதாவது $\Delta S \geq 0$.

வெப்ப ஆற்றலை எந்திர ஆற்றலாக மாற்றுதல்

கார்னாட் சுற்று (Carnot's Cycle)

கார்னாட் வெப்பப் பொறியில் (Carnot's heat engine) எந்தப் பொருளை வேண்டுமானாலும் வேலை செய்யும் பொருளாக எடுத்துக் கொள்ளலாம். கணக்கீட்டை சுலப்பப்படுத்துவதற்காக ஒரு மோல் லட்சிய வாயுவை எடுத்துக் கொள்ளலாம். சிலிண்டரைச் சுற்றி வெப்பம் கடத்தாப்படுகை உள்ளது. வாயு இரண்டு வெப்பத் தோற்றுவாய்களுடன் மாறா வெப்பநிலையில் தொடர்பு படுத்தப்படுகிறது. தோற்றுவாய்களின் வெப்பநிலைகள் T_1 மற்றும் T_2 ஆகும். இங்கு $T_2 > T_1$

வெப்ப ஆற்றலை இயந்திர ஆற்றலாக மாற்றவல்ல தொடர்பை பிரெஞ்சு அறிவியல் வல்லுநர் கார்னாட் கண்டறிந்தார். ஓர் அமைப்பின் சுற்றுச் செயல்கள் மூலம் இது பெறப்படுவதால் இது கார்னாட் சுற்று எனப்படும். ஒரு சுற்று நான்கு மீள் தன்மைகள் கொண்ட படிகளால் நிறைவேற்றப்படுவதால், இது ஒரு மீள் தன்மையுள்ள சுற்று எனலாம். சுற்றுச் செயல் முறையில், $\Delta E = 0$ எனவே, $\Delta E = q - w = 0$; $\therefore q = w$.

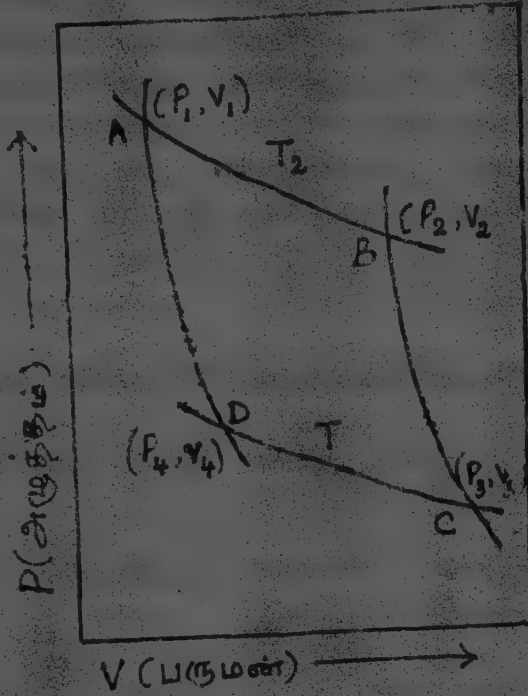
ஒரு கார்னாட் சுற்றில் நிகழும் நான்கு மீளும் படிகள் வருமாறு

1. வெப்பநிலை மாறா பருமப் பெருக்கம் (Isothermal reversible expansion)
2. வெப்பம் மாறா பருமப் பெருக்கம் (Adiabatic reversible expansion)
3. வெப்பநிலை மாறா பருமச் சுருக்கம் (Isothermal reversible compression)
4. வெப்பம் மாறா பருமச் சுருக்கம் (Adiabatic reversible compression)

1. வெப்பநிலை மாறா பருமப் பெருக்கம்

ஒரு மோல் வாயு எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட உருளைக்கலம் T_2 வெப்பநிலையிலுள்ள வெப்பக் களஞ்சியத்துடன் (Heat reservoir, வெப்பத் தோற்றுவாய்) பொருத்தி, அதன் பருமனை V_1 லிருந்து V_2 ஆக, வெப்பநிலை மாறா பருமப் பெருக்கம் செய்யப்படுகிறது. இச்சூழ்நிலையில் வாயு செய்த வேலையினளவு,

$$W_1 = RT_2 \log_e \frac{V_2}{V_1}$$



அதே நேரம், வாயு Q_2 அளவு வெப்ப ஆற்றலை வெப்பக் களஞ்சியத்திலிருந்து பெற்றுக் கொண்டு, வெப்பநிலை மாறாமல் பாதுகாக்கிறது. வெப்பநிலை மாறா மாற்றத்திற்கு, $\Delta E = 0$

$$\text{எனவே } Q_2 = W_1 = RT_2 \log_e \frac{V_2}{V_1}$$

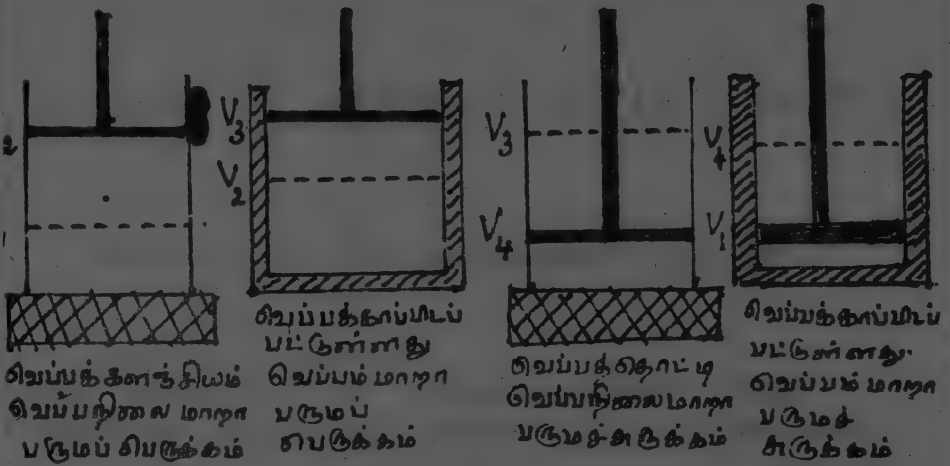
2. வெப்பம் மாறா பருமப் பெருக்கம்

கலத்திற்கு வெப்பக் காப்பிட்டு, பருமன் V_2 விலிருந்து V_3 ஆக வெப்பம் மாறா பருமப் பெருக்கம் செய்யப் படுகிறது. இப்போது வெப்பநிலை T_2 விலிருந்து T_1 ஆகக் குறைகிறது. இம்மாற்றத்தி் போது வெப்பப் பரிமாற்றம் இல்லை. எனவே $q = 0$

$$\text{ஆனால் } q = \Delta E + w \quad \dots \quad \text{முதல்விதி}$$

அமைப்பு W_2 அளவு வேலை செய்யும் போது உள்ளாற்றல் குறைகிறது. எனவே,

$$\begin{aligned} W_2 &= -\Delta E = -Cv \text{ (முடிவு வெப்பநிலை - ஆரம்ப வெப்பநிலை)} \\ &= -Cv (T_1 - T_2) \\ &= Cv (T_2 - T_1) \end{aligned}$$



3. வெப்பநிலை மாறா பருமச் சுருக்கம்

வாயுவை T_1 வெப்பநிலையிலுள்ள வெப்பத் தொட்டியுடன் பொருத்தி, பருமன் V_3 யிலிருந்து V_4 வரும்வரை பருமச்சுருக்கம் செய்யப்படுகிறது. இச்சூழ்நிலையில் வாயு Q_1 அளவு வெப்பத்தை உமிழ்கிறது. வாயுவின் மேல் செய்யப்படும் வேலையினால்

$$W_3 = Kv \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}$$

4. வெப்பம் மாறா பருமச்சுருக்கம்

வாயுவை T^0 வெப்பநிலையும், V_1 C.C பருமனும் வரும் வரை வெப்பம் மாறா பருமச்சுருக்கம் செய்ய விட வேண்டும். இங்கு வாயுவின் மீது செய்த வேலையினளவு $W_4 = -C_v(T_2 - T_1)$ ஆகும்.

கார்னாட் சுற்றின் மேல்மட்ட வேலை, ஒவ்வொரு படியிலும் நடைபெற்ற வேலைகளின் கூட்டுத் தொகையாகும்.

$$\therefore W = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$$

$$= RT_2 \log_e \frac{V_2}{V_1} + C_v(T_2 - T_1) + RT_1 \log_e \frac{V_4}{V_3} - C_v(T_2 - T_1)$$

$$= RT_2 \log_e \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \log_e \frac{V_4}{V_3}$$

சுற்றுச் செயல் முறையில், $\Delta E = 0$ எனவே நிகர உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பமானது செய்யப்பட்ட வேலைக்குச் சமமாகும்.

$$\text{அதாவது } Q_2 - Q_1 = W$$

செய்யப்பட்ட வேலைக்கும், உயர் வெப்பநிலையில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்திற்குமிடையே உள்ள விகிதம் பொறியின் திறனாகும்.

$$\% \text{ பொறியின் திறன், } \eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$$

$$= \frac{RT_2 \log_e \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \log_e \frac{V_4}{V_3}}{RT_2 \log_e \frac{V_2}{V_1}} \dots\dots (1)$$

வெப்பம் மாறா செயல்முறையில், $TV^{\gamma-1} = \text{மாறிலியாகும்}$.

கார்னாட் சுற்றில் வெப்பம் மாறா பருமப் பெருக்கத்தின் போது,

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}$$

$$\therefore \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} \dots\dots (2)$$

வெப்பம் மாறா பருமச் சுருக்கத்தின் போது,

$$T_1 V_4^{\gamma-1} = T_2 V_1^{\gamma-1}$$

$$\therefore \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1} \dots\dots (3)$$

சமன்பாடு (2) மற்றும் (3) லிருந்து,

$$\frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2}$$

$$\text{அல்லது } \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2} \dots\dots (4)$$

$$\frac{V_4}{V_3} \quad \text{மதிப்பை சமன்பாடு (1) ல் பிரதியிட}$$

$$\eta = \frac{RT_2 \log_e \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \log_e \frac{V_1}{V_2}}{RT_2 \log_e \frac{V_2}{V_1}}$$

$$= \frac{RT_2 \log_e \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \log_e \frac{V_2}{V_1}}{RT_2 \log_e \frac{V_2}{V_1}}$$

$$= \frac{R \log_e \frac{V_2}{V_1} (T_2 - T_1)}{RT_2 \log_e \frac{V_2}{V_1}}$$

$$= \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\therefore \eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

கார்னாட் சுற்றில் பெறப்படும் மேல்மட்ட வேலை,

$$W = Q_2 \times \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2} \right)$$

மீள் தன்மையுள்ள வெப்பப் பொறியின் திறன் வெப்பக் களஞ்சியம், தொட்டி ஆகியவற்றின் வெப்பநிலைகளான T_2, T_1 ஆகியவற்றைப் பொறுத்திருக்கிறது. கார்ட்னோ சுற்றிலிருந்து பின்வரும் கருத்துக்களை அறியலாம்.

1. குறிப்பிட்ட இரண்டு வெப்பநிலைகளுக்கு இடையே நிகழும் செயல்முறையில் அமைப்பு பெற்ற வெப்பத்தில் $\frac{\Delta T}{T}$ பகுதியே வேலையாக மாறுகிறது.

2. $T_1 = 0$ ஆக இருப்பின், $W = Q_2$ ஆகும். ஆனால் 0° சார்பிலா வெப்பநிலையை அடைவது இயலாத ஒன்று. எனவே ஒரு பொறியின் திறன் எப்போதும் ஒன்றைவிடக்குறைவாக இருக்கும்.

3. ஓர் எந்திரத்தின் இயக்கு ஆற்றல் என்பது வெப்பமூலம், வெப்பத் தொட்டி ஆகியவற்றின் வெப்பநிலையைப் பொறுத்தது. தொட்டியின் வெப்பநிலையைக் குறைக்க வேண்டும். அல்லது தோற்றுவாயின் வெப்பநிலையை அதிகரிக்க வேண்டும். பெரும்பாலும் வெப்பத்தொட்டி அறையின் வெப்ப நிலையிலேயே இருக்கும். எனவே தான் நீராவி எந்திரங்களின் இயக்குதிறனை அதிகரிக்க வேண்டி, நீராவியை அதிக அழுத்தத்திற்கு அழுக்கிச் சூடாக்கிப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

4. $T_2 = T_1$ ஆயின், $W = 0$ ஆகும். எனவே வெப்பநிலை மாறாநிலையில் செயல்படும் எந்திரத்தில் வேலை எதுவும் நிகழ்வதில்லை.

கார்ட்னாட் தேற்றம் (Carnot's Theorem)

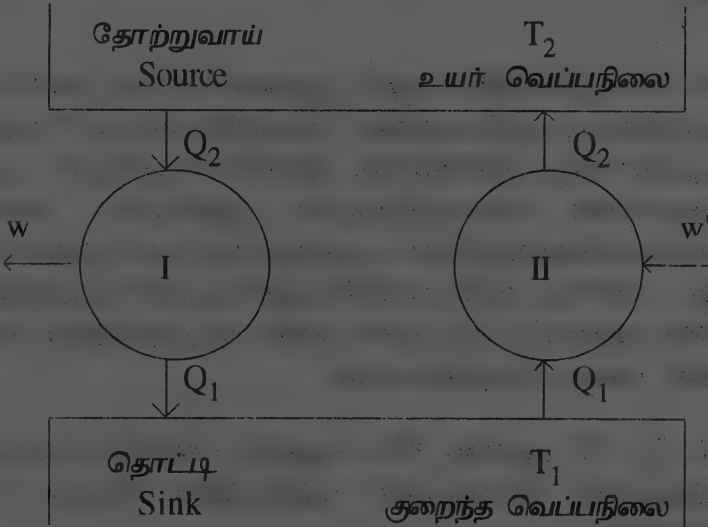
பொறியின் திறனுக்கும் வெப்பம் வேலையாக மாற்றப்படுவதற்குமுள்ள தொடர்பை கார்ட்னாட் தேற்றம் விளக்குகிறது.

“மீள் தன்மையுள்ள எல்லா வெப்பப் பொறிகளும் ஒரே வெப்பநிலை எல்லைக்குள் சுற்றுச் செயலில் ஈடுபட்டால் அவைகளின் திறன்கள் சமமாகும்”. இது தான் கார்னாட்டின் தேற்றமாகும்.

1. மீட்சிப் பணிபுரியும் பொறிகளின் திறன்கள் அளவானது தோற்றுவாய், தொட்டி ஆகியவற்றின் வெப்பநிலையைப் பொறுத்து அமையும்.

2. எடுத்துக் கொண்ட வேலையைச் செய்யும் பொருளின் தன்மையைப் பொறுத்து அமையாது.

பொறி I, II ஆகிய இரண்டும் மீட்சிப் பணிபுரியும் இயந்திரங்கள். இவை இரண்டும் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைகளான T_2 (தோற்றுவாய்) T_1 (தொட்டி) ஆகியவற்றிற்கிடையே செயல்படுகின்றன.



இந்த இரண்டு பொறிகளுக்கும் ஒரே மாதிரியான திறன்கள் இல்லையெனக் கொள்வோம். பொறி I தோற்றுவாயிலிருந்து Q_2 அளவு வெப்பத்தை எடுத்துக் கொண்டு, w வேலையைச் செய்து Q_1 வெப்பத்தை தொட்டிக்கு உமிழ்கிறது.

இரண்டாவது பொறி Q_2 வெப்பத்தை எடுத்துக் கொண்டு w' (வேல விடக் குறைவான வேலை, அதாவது $w > w'$) வேலையாக மாற்றி Q_1' என்ற Q_1 ஐ விட அதிக வெப்பத்தை உமிழ்கிறது.

$$\therefore Q_1' = Q_2 - w'$$

இரண்டு பொறிகளும் ஒன்றுடன் ஒன்று எதிரெதிர் திசையில் வேலை செய்யும் வண்ணம் இணைக்கப்படுகின்றன. அதாவது பொறி I - ல் அமைப்பு வேலை செய்கின்றது (w). பொறி II - ல் அமைப்பின் மீது வேலை செய்யப்படுகிறது (w'). பொறி I வெப்பத்தைத் தோற்றுவாயிலிருந்து (T_2) எடுத்துக் கொண்டு முன்பு போலவே, எஞ்சிய வெப்பத்தைத் தொட்டிக்குக் கொடுக்கிறது. பொறி II எதிர் மாறாகத் தொட்டியிலிருந்து (T_1) Q_1' வெப்பத்தை எடுத்துக் கொண்டு தோற்றுவாய்க்கு Q_2 வெப்பத்தைக் கொடுக்கிறது. இரண்டு பொறிகளும் சேர்ந்து செய்த வேலை

$$W = [w + (-w')] = w - w'$$

T_1 லிருந்து உறிஞ்சப்பட்ட வெப்பம் $= Q_1' - Q_1$ நமக்குத் தெரியும்,

$$Q_1 = Q_2 - w \text{ என்றும்,}$$

$$Q_1' = Q_2 - w' \text{ என்றும்,}$$

$$\therefore Q_1' - Q_1 = (Q_2 - w') - (Q_2 - w)$$

$$= w - w'$$

எனவே எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட வெப்பம் முழுவதும் சமான வேலையாக மாற்றப்படுகிறது. இது இரண்டாவது விதிக்கு முரண்பட்டது. எனவே,

“மீள் தன்மையுள்ள எல்லாப் பொறிகளும் ஒரே வெப்பநிலை எல்லைக்குள் சுற்றுச் செயலில் ஈடுபட்டால் அவைகளின் திறன்கள் சமமாகும்” என்ற கார்னாட் தேற்றம் இதன்மூலம் நிரூபணம் ஆகிறது.

கெல்வின் வெப்பநிலை அளவீடு

கார்னோ தேற்றத்தின் துணையுடன் வெப்பநிலையை வரையறுக்கவும், வெப்பநிலை அளவீட்டை உருவாக்கவும் முடியும் என்பதை வில்லியம் தாம்சன் நிரூபித்தார். இவர் பிற்காலத்தில் கெல்வின் பிரபு என்று பெயர் பெற்றதால், இவரால் உருவாக்கப்பட்ட இந்த வெப்பநிலை அளவீடு, இவர் பெயராலேயே கெல்வின் வெப்பநிலை அளவீடு என அழைக்கப்படுகிறது. இது வெப்பநிலைகளில் வெப்ப இயக்கவியல் அளவீடு என்றும் அழைக்கப்படுகிறது. இந்த அளவீட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு வருவித்து வரையறுக்கலாம்.

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

இங்கு W - வெப்பப் பொறி மீள்முறையில் செய்யும் அதிகபட்ச வேலை

Q_2 - உறிஞ்சப்படும் வெப்பம்

T_2 - வெப்பத் தோற்றுவாயின் வெப்பநிலை

T_1 - வெப்பத் தொட்டியின் வெப்பநிலை

$W = Q_2 - Q_1$ எனவே

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

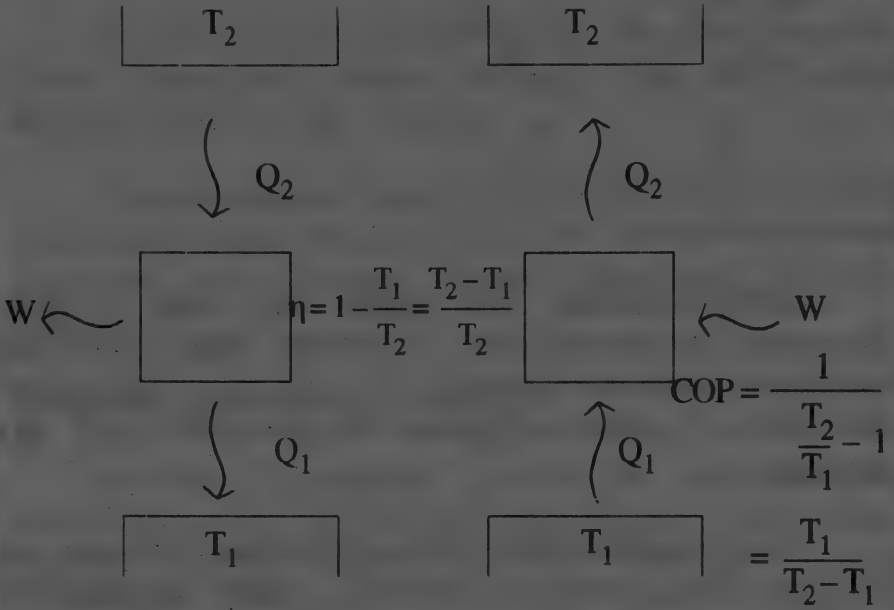
$$1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

உறிஞ்சப்படுகின்ற வெப்பத்தின் ஒரு பகுதி மட்டுமே வேலையாக மாற்றப்படுவதால், பொறியின் திறன் எப்போதும் ஒன்றிற்குக் குறைவாக இருக்கும். $\eta < 1$ வெப்பத் தொட்டியின் வெப்பநிலை T_1 பூஜ்யமாக இருக்கும் போது மட்டுமே $\eta = 1$ ஆக இருக்கும்.

நடைமுறையில் எல்லா வெப்பமானிகளிலும் விரிவடையும் பொருள் ஒன்று வைக்கப்பட்டுள்ளது. அதன் பெருக்கத்தின் அளவிலிருந்து வெப்பநிலையை அறிகிறோம். பொருளின் பெருக்க எண் (Coefficient of expansion) எல்லா வெப்பநிலையிலும் ஒன்று போல் இருப்பதில்லை. இச்சிக்கலை நீக்க கெல்வின் பரிபு வெப்ப இயக்கவியலின் வெப்பநிலை அளவுகோலை வெளியிட்டார். வெப்பத் தொட்டியின் வெப்பநிலை பூஜ்யமாக இருப்பின் மீள்தன்மையுள்ள பொறியின் திறன் ஒன்றாகும். அதாவது எல்லா வெப்ப ஆற்றலையும் வேலையாக மாற்றக்கூடிய கீழ்மட்ட வெப்பநிலையே கெல்வின் அளவுகோலில் பூஜ்யமாகக் கொள்ளப்படுகிறது.

குளிர் பதனப் பெட்டியின் திறன் (Efficiency of the refrigerator)

குளிர் பதனேற்றச் சுற்று என்பது (Refrigeration Cycle) கார்னாட் திறன் சுற்றுக்கு எதிர் மாறானது. இதில் ஒரு நிகர வேலை அமைப்பின் மீது செய்யப்படுகிறது. ஒரு நிகர வெப்பம் அமைப்பால் வெளிவிடப்படுகிறது. கார்னாட் திறன் சுற்றுக்கும், கார்னாட் குளிர் பதனேற்ற சுற்றுக்குமிடையேயுள்ள வேறுபாட்டினைக் கீழ்க்கண்ட படத்திலிருந்து அறியலாம்.



கார்னாட் திறன் சுற்று

கார்னாட் குளிப்பதனேற்ற சுற்று

கார்னாட் திறன் சுற்றின் திறன், $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$ ஆகும்.

குளிப்பதனேற்றச் சுற்றைப் பொறுத்தவரை அதன் இயக்குதிறம் செயல் குணகத்தால் (Coefficient of performance) குறிக்கப்படுகிறது. இது COP என்று குறிப்பிடப்படுகிறது.

$$\text{COP} = \frac{\text{குளிப்பதனேற்ற விளைவு}}{\text{அமைப்பின் மீது செய்யப்படும் நிகர வேலை}}$$

$$= \frac{Q_1}{W}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{\frac{T_2}{T_1} - 1}$$

என்ட்ரோபி (Entropy)

வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாவது விதி என்ட்ரோபி என்னும் புதிய சார்பலனை வரையறுக்கிறது. ஓர் அமைப்பின் நிலையை விளக்குவதற்கான அதன் நிலை மாறிகளைச் சார்ந்த ஒரு பண்பே என்ட்ரோபியாகும். ஓர் அமைப்பின் என்ட்ரோபியின் தனி மதிப்பை அளந்தறிய முடியாது. அமைப்பு ஒரு நிலையிலிருந்து மற்றொரு நிலைமைக்கு மாறும் போது ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றத்தை மட்டுமே அளக்க முடியும்.

T_2, T_1 என்ற இரு வெப்ப நிலைகளுக்கிடையே இயங்கும் ஒரு மீள்தன்மையுள்ள கார்னாட் சுற்றை எடுத்துக் கொள்வோம். வெப்பத் தோற்றுவாயிலிருந்து Q_2 அளவுள்ள வெப்பத்தை உறிஞ்சி Q_1 அளவுள்ள வெப்பத்தை வெப்பத் தொட்டிக்கு உமிழ்கிறது.

$$\% \text{ பொறியின் திறன், } \eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

உமிழப்படும் வெப்பம் எதிர்க்குறி உடையது ($-Q_1$)

$$\therefore \frac{Q_2 - (-Q_1)}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

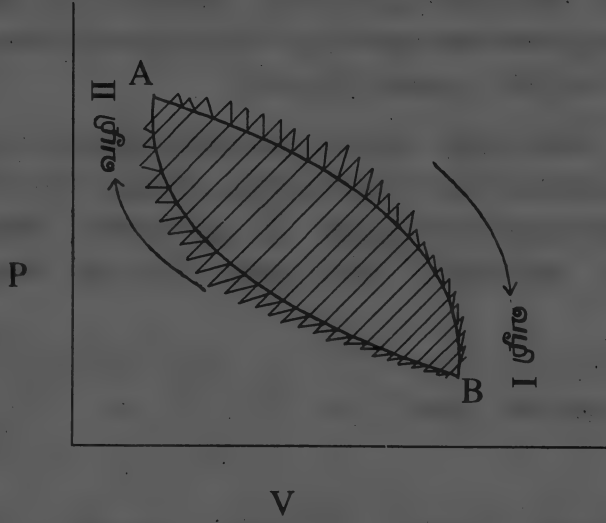
$$\text{அல்லது } \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

எனவே கார்னாட் சுற்றில் $\frac{Q}{T}$ க்களின் கூட்டுத்தொகை பூஜ்யமாகும்.



ABA என்பது பல கார்னாட் சுற்றுகளை உள்ளிட்ட ஒரு மீள் தன்மையுள்ள சுற்றுச் செயல். ஒவ்வொரு கார்னாட் சுற்றுக்கும் $\frac{Q}{T}$ கூட்டுத் தொகை பூஜ்யமாகும். முழுச்சுற்று ABA க்கு $\sum \frac{Q_{\text{rer}}}{T} = 0$

அளவி றந்த நுண்ணிய கார்னாட் சுற்றுகளாலான செயலுக்கு

$$\sum \frac{dQ_{\text{rer}}}{T} = 0$$

ABA என்ற முழுச்சுற்று AB, BA என்ற இருபாதைகளாலானது. எனவே,

$$\Sigma \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} = 0$$

$\int_A^B \frac{dQ}{T}$ என்பது அமைப்பு A யிலிருந்து B க்கு வரும்போது பாதை I ல் $\frac{dQ}{T}$ ன் கூட்டுத் தொகை.

$\int_B^A \frac{dQ}{T}$ என்பது அமைப்பு B யிலிருந்து A க்கு வரும்போது பாதை II ல் $\frac{dQ}{T}$ ன் கூட்டுத் தொகையாகும்.

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \text{ (பாதை I)} = - \int_B^A \frac{dQ}{T} \text{ (பாதை II)}$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \text{ (பாதை I)} = \int_A^B \frac{dQ}{T} \text{ (பாதை II)}$$

இதனின்றும் $\frac{dQ}{T}$ ன் தொகையானது மேற்கொள்ளப்படும் பாதைகளைச் சார்ந்ததல்ல என அறியப்படுகிறது.

1. என்ட்ரோபி நிலைசார்ந்த பண்பாகும். 'S' இது என்று குறிப்பிடப்படுகிறது. S_A என்பது நிலை A ன் என்ட்ரோபி எனவும் S_B என்பது B என்ற நிலையின் என்ட்ரோபி எனவும்

கொள்வோம். A என்பது B ஆக மாறும்போது நிகழும் என்ட்ரோபி மாற்றம்,

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{Q_{rev}}{T}$$

மிகச்சிறிய என்ட்ரோபி மாற்றம் $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

ஃ என்ட்ரோபி மாற்றம் = $-\frac{\text{மீள்தன்மையில் வெப்ப மாற்றம்}}{\text{தனி வெப்பநிலை}}$

2. சுற்றுச் செயல் முறையில் மொத்த என்ட்ரோபி மாற்றம் பூஜ்யமாகும். அதாவது. $\oint dS = 0$

3. dS ஒரு திருத்தமான வகைக்கெழுவாகும்.

4. என்ட்ரோபி ஒரு புற இயல்பாகும்; அமைப்பின் அளவைப் பொறுத்திருக்கும்.

5. அமைப்பானது வெப்பத்தை உட்கொண்டால் $Q = +ve$, $\therefore \Delta S$ மதிப்பு நேர்க்குறியைப் பெறும். வெப்பம் உமிழ் வினைகளுக்கு ΔS மதிப்பு எதிர்க்குறியை பெறும்.

மீள்வினை, மீளா வினைகளுக்கு என்ட்ரோபி மாற்றம் (Entropy Change is reversible and irreversible processes)

T வெப்பநிலையில் ஓரமைப்பு சுற்றுப்புறத்திலிருந்து Q_{rev} அளவு வெப்ப ஆற்றலை உட்கொண்டு மீள்வினைக்கு உள்ளாகிறது எனக் கொள்வோம்.

$$\left. \begin{array}{l} \text{இவ்வினையின் போது} \\ \text{அமைப்பின் என்ட்ரோபி} \\ \text{அதிகரிப்பு } \Delta S_{sys} \end{array} \right\} = \frac{q_{rev}}{T}$$

உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்திற்கிணையாகக் சுற்றுப்புறத்தின் q_{rev} அளவுள்ள வெப்பத்தை இழக்கிறது.

$$\therefore \Delta S_{surr} = -\frac{q_{rev}}{T}$$

அண்டத்தின் மொத்த என்ட்ரோபி மாற்றம், அமைப்பு மற்றும் சுற்றுப்புறத்தின் என்ட்ரோபி மாற்றங்களின் கூட்டுத் தொகையாகும்.

$$\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

$$\text{எனவே மீள் வினைகளுக்கு } \Delta S_{Total} = 0$$

மீள்வினையில் உட்கொள்ளப்படும் வெப்பமானது மீளா வினையில் உட்கொள்ளப்படும் வெப்பத்தைவிட அதிகமானது.

$$q_{rev} > q_{irr}$$

$$\therefore \frac{q_{rev}}{T} > \frac{q_{irr}}{T}$$

மேற்கண்ட அமைப்பின் மாற்றம் மீளா வினையாக நிகழ்வதாகக் கொள்க. என்ட்ரோபி நிலை சார்ந்த பண்பாகையால், வினை மீள்முறையில் நிகழ்ந்தாலும், மீளா முறையில் நிகழ்ந்தாலும் அமைப்பின் என்ட்ரோபி மாற்றம் சமமாகவே இருக்கும். எனவே அமைப்பு மீளா வினையில் உட்கொள்ளும் வெப்பம்,

$$\Delta S_{sys} = \frac{q_{rev}}{T} \text{ உண்மையில் அமைப்பு } Q_{rev} \text{ ஐ விடக்}$$

குறைவான Q_{irr} அளவுள்ள வெப்பத்தையே சுற்றுப்புறத்திலிருந்து உறிஞ்சுகிறது. எனவே சுற்றுப்புறம் இழக்கும் வெப்பம் q_{irr} .

$$\therefore \Delta S_{\text{surr}} = -\frac{q_{\text{irr}}}{T}$$

$$\text{மொத்தம் என்ட்ரோபி மாற்றம் } \Delta S_{\text{மொ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$$

$$= \frac{q_{\text{rev}}}{T} - \frac{q_{\text{irr}}}{T}$$

$$\text{ஆனால், } \frac{q_{\text{rev}}}{T} > \frac{q_{\text{irr}}}{T}, \text{ எனவே } \frac{q_{\text{rev}}}{T} - \frac{q_{\text{irr}}}{T} > 0$$

$$\text{அதாவது } \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0$$

எனவே தானியங்கி மீளா வினைக்கு அமைப்பு, சுற்றுப்பிறம் ஆகியவற்றின் மொத்த என்ட்ரோபி அதிகரித்துக் கொண்டே போகும்.

இயற்கையில் நிகழும் வினைகள் அனைத்தும் தானாக இயங்குவதாலும், மீளா வினைகளாக இருப்பதாலும் அண்டத்தின் என்ட்ரோபி அதிகரித்துக் கொண்டே இருக்கிறது. இது இரண்டாம் விதியின் மற்றொரு வடிவமாகும்.

முதல்விதியையும், இரண்டாம் விதியையும் இணைத்து கிளாசியஸ் கீழ்க்கண்டவாறு வரையறுத்தார். “அண்டத்தின் உள்ளாற்றல் மாறாதிருக்கும்; என்ட்ரோபி ஓர் உச்சத்தை நோக்கி அதிகரித்துக் கொண்டிருக்கும்.”

கிளாசியஸ் சமத்துவமின்மை (Clausius Inequality)

எந்தச் சுற்றுச் செயல் முறையையும், பல சிறிய கார்னாட் சுற்றுக்களாகப் பிரிக்கலாம். இவை எல்லா சுற்றுக்களுக்கும் மொத்த என்ட்ரோபி மாற்றம் பூஜ்யமாகும். தொகைப்படுத்தி எழுதினால்,

$$\oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0$$

சுற்றில் ஏதாவது ஓரிடத்தில் மீளாத்தன்மை (irreversibility) ஏற்படின் மொத்த என்ட்ரோபி மாற்றம் பூஜ்யத்தைவிடச் சிறியதாகிவிடும்.

$$\oint \frac{dq_{\text{irr}}}{T} < 0$$

ஒரமைப்பு I நிலையிலிருந்து II நிலைக்கு மீளச் செயல்முறையில் மாறி, பின் திரும்பவும் ஆரம்பநிலைக்கு மீளச் செயல்முறையில் மாறுவதாகக் கொள்வோம்.

$$\oint \frac{dq_{\text{irr}}}{T} = \int_1^2 \frac{dq_{\text{irr}}}{T} + \int_2^1 \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$$\text{ஆனால் } \int \frac{dq_{\text{irr}}}{T} < 0$$

$$\therefore \int_1^2 \frac{dq_{\text{irr}}}{T} + \int_2^1 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} < 0$$

$$\int_1^2 \frac{dq_{\text{irr}}}{T} - \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} < 0$$

$$\int_1^2 \frac{dq_{\text{irr}}}{T} - \int_1^2 dS_{\text{rev}} < 0$$

மிகச்சிறிய மாற்றத்திற்கு

$$\frac{dq_{irr}}{T} - dS_{rev} < 0$$

$$dS_{rev} > \frac{dq_{irr}}{T}$$

இதனை கிளாசியஸ் சமத்துவமின்மை என அழைப்பர். கிளாசியஸ் சமத்துவமின்மையை நேரடியாகத் தனித்த அமைப்பிற்குப் பயன்படுத்தலாம். தனித்த அமைப்பிற்கு $dq_{irr} = 0$. $\therefore ds > 0$.

என்ட்ரோபியின் அலகு (Units of Entropy)

கலோரி / டிகிரி / மோல். இதனை என்ட்ரோபி அலகு E.u. என்றும் குறிக்கலாம். SI அலகில், ஜூல் / டிகிரி / மோல் ஆகும்.

என்ட்ரோபியும் பயனுறா ஆற்றலும் (Entropy and Unavailable Energy)

இயக்க ஆற்றல், நிலை ஆற்றல், அதிர்வு ஆற்றல், மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள கவர்ச்சி விசை காரணமான ஆற்றல் போன்ற பலவகை ஆற்றல்களை உள்ளடக்கியதே ஒரு பொருளின் உள்ளாற்றல் ஆகும். இந்த பலவகைப்பட்ட ஆற்றல்கள் அனைத்தையும் சமான அளவு வேலையாக மாற்ற முடியாது. இவ்வாற்றல்களில் ஒரு சில ஆற்றல்கள்தான் பயனுறு வேலைக்கு உதவும் ஆற்றல்கள் அல்லது பயனுறு ஆற்றல்களாகும். வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம்விதி இவ்வாற்றல்களை வேறுபடுத்திப் பார்க்காமல், மொத்த உள்ளாற்றலாகக் கருதி, இதில் பயனுள்ள வேலைக்குப் பயன்படும் உள்ளாற்றலைத் தவிர்த்த எஞ்சிய பகுதி பயனுறா ஆற்றலெனவும், வேலையாக மாற்ற முடியாத இந்த ஆற்றலும், என்ட்ரோபி அதிகரிப்பும் ஒன்றுக்கொன்று நேர்விகிதத்தில் அமைகின்றன என்றும் குறிப்பிடப்படுகிறது.

இதன்படி என்ட்ரோபி அதிகரிப்பு பயனுறா ஆற்றலின் அளவு கோலாகும்.

$$\text{என்ட்ரோபி} = \frac{\text{பயனுறா ஆற்றல்}}{\text{தனிவெப்பநிலை}}$$

என்ட்ரோபியும் ஒழுங்கற்ற தன்மையும்

1. ஆக்ஸிஜனையும், ஹைட்ரஜனையும் கலப்பதாகக் கொள்வோம். இச் செயலின்போது மூலக்கூறுகள் ஒழுங்கற்ற நிலையில் கலக்கின்றன. இச் செயலுக்கு ஆற்றல் தேவையில்லை. ஆனால் இவ்வாயுக்களைப் பிரித்தெடுப்பதற்கு ஆற்றல் தேவை.
2. இரண்டு நீர்மங்கள் ஒன்றிலொன்று கலக்கும்போது மூலக்கூறுகள் ஒழுங்கின்றி ஊடுருவுகின்றன.
3. திரவங்கள் ஆவியாதல், கற்பூரம் போன்ற திடப் பொருட்கள் ஆவியாதல் போன்ற செயல்கள், வாயு நிலை மற்ற நிலைகளை விட ஒழுங்கற்றதாக இருப்பதால் தன்னிச்சையாக நிகழ்கிறது.

தன்னிச்சையான செயல்முறைகள் அனைத்திலும் அமைப்பிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் ஒழுங்கின்மை அல்லது முறைகேடான இயக்கம் அதிகரிக்கிறது. இந்தச் செயல் முறைகள் அனைத்திலும் அமைப்பின் என்ட்ரோபியும் அதிகரிக்கிறது. எனவே என்ட்ரோபி என்பது அமைப்பிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் ஒழுங்கின்மை அல்லது முறைகேடான இயக்கத்தின் அளவு என்று வரையறுக்கலாம்.

என்ட்ரோபியும் நிகழ்வதகவும் (Entropy and Probability)

ஒரு தன்னிச்சையான செயல்முறையில் குறைந்த நிகழ்தகவுடைய நிலையிலிருந்து, அதிக நிகழ்தகவுடைய நிலைக்கு மாற்றம் ஏற்படுகிறது. மேலும் இத்தகைய செயல்முறையில்

அமைப்பின் ஒழுங்கின்மையும் அதிகரிக்கிறது என்பதையும் அறிவோம். இப்படி ஒழுங்கின்மையின் அளவான என்ட்ரோபியும், நிகழ்தகவும் தன்னிச்சையான செயலில் ஒருங்கே அதிகரிப்பதால், இரண்டிற்குமிடையே ஒரு தொடர்பு உள்ளதை அறியலாம். இந்தத் தொடர்பை போல்ட்ஸ்மான் (Boltz mann) கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறித்தார்.

$$S = k \log W + K$$

இங்கு S - என்ட்ரோபி, k - போல்ட்ஸ்மான் மாறிலி,

$$\text{மேலும் } k = \frac{R}{N}$$

R - வாயு மாறிலி

N - அவோகாட்ரோ எண்

K - மற்றொரு மாறிலி

W - வெப்ப இயக்கவியல் நிகழ்தகவு

பிளாங்க் (Planck) மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் $K = 0$ என்பதைக் கண்டு, வெளியிட்டார். எனவே மேற்கண்ட சமன்பாடு, $S = k \log W$ என மாற்றமடைகிறது. இந்தச் சமன்பாடு போல்ட்ஸ்மான் - பிளாங்க் சமன்பாடு எனப்படும்.

இலட்சிய வாயுவின் என்ட்ரோபி மாற்றம் (Change of Entropy in an Ideal Gas)

முதல் விதிப்படி, வெப்பநிலை மாறா வினையில்,

$$q = dE + w$$

1 மோல் இலட்சிய வாயு மீள் முறையில் வெப்பநிலை மாறா பருமப் பெருக்கம் அல்லது சுருக்கம் என்ற வேலையை மட்டுமே செய்கிறது எனக் கொள்வோம். இங்கு $w = PdV$. P அழுத்தத்தில் dV பருமமாறுபாடு நிகழ்கிறது.

$$q_{\text{rev}} = dE + PdV$$

சமன்பாட்டை T ஆல் வகுக்க,

$$\frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{dE + PdV}{T} \quad \dots\dots(1)$$

$$\text{ஆனால், } \frac{q_{\text{rev}}}{T} = dS$$

$$\text{மும் லட்சிய வாயுவிற்கு } Cv = \frac{dE}{dT} \text{ அல்லது } dE = CvdT$$

$$PV = RT$$

$$\text{அல்லது } P = \frac{RT}{V}$$

$$\text{எனவே } dS = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\left(CvdT + \frac{RT}{V} dV \right)}{T}$$

$$dS = Cv \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad \dots\dots(2)$$

சமன்பாடு (2) ஐத் தொகைப்படுத்தினால்

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = Cv \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots (3)$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \text{ அல்லது } = \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2}$$

$$\therefore \Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2}$$

$$= C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + (C_p - C_v) \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\therefore \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \dots\dots (4)$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + (C_p - C_v) \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\begin{aligned}
 &= C_p \ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} + C_p \ln \frac{P_1}{P_2} - C_v \ln \frac{P_1}{P_2} \\
 &= C_p \ln \frac{P_2}{P_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{P_2}{P_1} + C_p \ln \frac{P_1}{P_2} \\
 &= C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{P_2}{P_1}
 \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots (5)$$

அழுத்தம் மாறா செயல் முறைகளில் (Isobaric Process)
என்ட்ரோபி மாற்றம்

அழுத்தம் மாறா செயல் முறையில் $P_1 = P_2$

எனவே சமன்பாடு (4) லிருந்து

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

சமன்பாடு (5) லிருந்து,

$$\Delta S = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\therefore \Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

பருமன் மாறா செயல்முறைகளில் (Isochoric Process)

என்ட்ரோபி மாற்றம்

$$\text{இங்கு } V_1 = V_2$$

எனவே சமன்பாடு (3) லிருந்து

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

சமன்பாடு (5) லிருந்து

$$\Delta S = C_v \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S_v = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = C_v \ln \frac{P_2}{P_1}$$

வெப்பநிலை மாறா செயல் முறையில் (Isothermal Process)

$$T_1 = T_2$$

எனவே சமன்பாடு (3) மற்றும் (4) லிருந்து,

$$\Delta S_T = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

வெப்பம் மாறா மீளும் செயல் முறையில் என்ட்ரோபி மாற்றம் (Entropy Change is an Adiabatic Process)

வெப்பம் மாறா செயல்முறையில் $q=0$ அமைப்பு வெப்பம் கடத்தா வண்ணம் காப்பிடப்பட்டுள்ளதால், சுற்றுப்புறம் வெப்பத்தை ஏற்பதுமில்லை, இழப்பதும் இல்லை. $\Delta S_{\text{surr}} = 0$

மாற்றம் மீளும் தன்மையுள்ளதாக இருப்பதால்

$$\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = 0$$

$$\therefore \Delta S_{\text{sys}} = 0$$

எனவே மாற்றம் என்ட்ரோபி மாறா (Isoentropic) மாற்றமாகும்.

நிலைமை மாறுபாட்டின் போது நிகழும் என்ட்ரோபி மாற்றம் (Entropy Change during phase transition)

இரண்டு நிலைமைகள் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் சமநிலையிலுள்ள ஓரமைப்பை எடுத்துக்கொள்வோம். வெப்பநிலை மாறாமல், ஒரு நிலைமை மற்றொன்றாக மாறும் போது, என்ட்ரோபியில் ஏற்படும் மாறுபாடு, அவ்வெப்பநிலையில் ஏற்படும் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றத்திற்கும் தனி வெப்பநிலைக்குமுள்ள விகிதமாகும்.

எடுத்துக்காட்டு

1. கொதிநிலையில் திரவம் ஆவியாக மாறுதல்

ஒரு மோல் திரவம் ஆவியாக மாறும்போது உட்கொள்ளும் வெப்பம் மோலார் ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பமாகும். (ΔH_v)

$$\text{நீர்மம்} \xrightarrow[\text{கொதிநிலை}]{\Delta H_v} \text{ஆவி}$$

$$\therefore dS = \frac{\Delta H_v}{T_b}$$

n மோலகளுக்கு

$$dS = \frac{n \Delta H_v}{T_b}$$

2. நீர்மம் \rightleftharpoons திண்மம்

உறைதலின் போது என்ட்ரோபி மாற்றம் ஒரு மோலுக்கு

$$dS = \frac{n \Delta H_f}{T_f} \quad \text{ஆகும். இங்கு } \Delta H_f \text{ மோலார் உறைதலின்}$$

உள்ளுறை வெப்பமாகும். T_f உறைநிலை. உருகுதல், உறைதல் ஆகிய இரண்டு மாற்றங்களுக்கும் என்ட்ரோபி மாற்றம் அளவில் ஒத்ததாகவும், குறியில் மாறுபட்டும் இருக்கும். ஏனெனில் உறைதலின் போது வெப்பம் வெளிவிடப்படுகிறது. ($\Delta H_f = -ve$); உருகுதலின் போது வெப்பம் உட்கொள்ளப்படுகிறது ($\Delta H_f = +ve$).

3. புறவேற்றுமை வடிவங்கள்

T_T வெப்பநிலையில் சாய்சதுரக் கந்தகம், ஊசி கந்தகமாக மாறும்போது குறிப்பிட்ட அளவுள்ள வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது. இவ்வாறு மாற்றமடைய ஒரு மோல் அளவுள்ள சல்ஃபரால் ஏற்கப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவு ΔH_T என்று வைத்துக் கொண்டால், இந்த மாற்றத்தில் ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றம் வருமாறு :

$$\Delta S_T = \frac{\Delta H_T}{T_T}$$

4. ஒரே நிலைமையில் வெப்பநிலை T_1 லிருந்து T_2 விற்கு மாறும்போது என்ட்ரோபியில் ஏற்படும் மாறுதல் (Entropy change during temperature change)

ஒரமைப்பின் வெப்பநிலையை நிலைமை மாறாமல் T வெப்பநிலையிலிருந்து $T + dT$ க்கு உயர்த்துவதாகக் கொள்வோம். இந்த வெப்பநிலை மாற்றத்தின்போது உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்தினால்

$$dq_{\text{rev}} = m \times S \times dT \quad m - \text{அமைப்பிலுள்ள பொருளின் நிறை}$$

$$\therefore dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad S - \text{சூய வெப்பம்}$$

dT - வெப்பநிலை மாற்றம்

$$= \frac{msdT}{T}$$

அமைப்பின் வெப்பநிலை T_1 லிருந்து T_2 க்கு மாறும் போது, என்ட்ரோபி S_1 லிருந்து S_2 க்கு மாறுகிறது.

$$\therefore \Delta S = S_2 - S_1 = ms \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = m S \ln \frac{T_2}{T_1}$$

அண்டத்தின் வெப்ப மரணம் (Thermal death of the universe)

எல்லாச் செயல்களும் இயற்கையில் மீளாச் செயல்களாக இருப்பதால், அண்டத்தின் என்ட்ரோபி அதிகரித்துக் கொண்டே

போகிறது. என்ட்ரோபியும் பயனுறா ஆற்றலும் ஒன்றுடன் ஒன்று நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும். எனவே பயனுறா ஆற்றலும் அதிகரித்துக் கொண்டே போகிறது. வெப்ப இயக்கவியல் முதல்விதிப்படி அண்டத்தின் மொத்த ஆற்றல் மாறுவதில்லை. ஆனால், பயனுறா ஆற்றல் அதிகரித்துக் கொண்டே போகிறது. அண்டம் உச்சக்கட்ட என்ட்ரோபியை நோக்கி நகர்வதால், வேலை செய்யப் பயன்படாத ஆற்றலும் உச்சத்தை நோக்கி அதிகரிக்கிறது. அந்நிலை எய்தும் போது ஆக்க வேலைகள் நிகழாது நின்று விடும். இந்த முடிவு நிலையே அண்டத்தின் வெப்ப மரணமாகும்.

வெப்பநிலை மாறாதிருக்கும்போது பருமனோடு என்ட்ரோபி மாற்றம்

$$TdS = dE + PdV$$

$$\left[\frac{q}{T} = dS \right]$$

$$PdV = TdS - dE$$

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad \dots (1)$$

இச்சமன்பாட்டை பருமன் மாறா நிலையில், வெப்பநிலையுடன் வகைப்படுத்தினால்,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \right) + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_V - \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \quad \dots (2)$$

பருமன் மாறாதிருக்கும் போது,

$$TdS = dE$$

இச்சமன்பாட்டை TdT ஆல் வகுக்க,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \times \frac{1}{T} \quad \dots\dots (3)$$

சமன்பாடு (3)ஐ வெப்பநிலை மாறாமல், பருமனுடன் வகைப்படுத்தினால்,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \cdot \partial V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T \cdot \partial V} \right) \quad \dots\dots (4)$$

சமன்பாடு (4) மற்றும் (2) லிருந்து,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= T \times \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T \cdot \partial V} \right) + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \dots\dots (5) \end{aligned}$$

$PV = RT \dots\dots$ ஒரு மோல் வாயுவுக்கு

$$\therefore P = \frac{RT}{V} \quad \dots\dots (6)$$

சமன்பாடு (6)ஐ பருமன் மாறாதிருக்கும் போது, வெப்பநிலையுடன் வகைப்படுத்த,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \quad \dots\dots (7)$$

சமன்பாடு (5) மற்றும் (7) லிருந்து

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V} \quad \dots\dots (8)$$

சமன்பாடு (8) மாறா வெப்பநிலையில் பருமனைப் பொறுத்து என்ட்ரோபி மாறுபடுவதைக் குறிக்கிறது.

என்ட்ரோபியும் அழுத்தமும்

$$H = E + PV$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP \quad \dots\dots (1)$$

சமன்பாடு (1) ஐ மாறா வெப்பநிலையில் அழுத்தத்துடன் வகைப்படுத்தினால்,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \dots\dots (2)$$

சமன்பாடு (2) ஐ மாறா அழுத்தத்தில் வெப்பநிலையுடன் வகைப்படுத்தினால்,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} - T \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \dots\dots (3)$$

ஆனால் $TdS = dH$

இச்சமன்பாட்டை TdT ஆல் வகுக்க

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \times \frac{1}{T} \quad \dots (4)$$

சமன்பாடு (4) ஐ மாறா வெப்பநிலையில் அழுத்தத்துடன் வகைப்படுத்த,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \cdot \partial P} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial T \cdot \partial P} \quad \dots (5)$$

சமன்பாடு (3) ல் $\frac{\partial^2 S}{\partial P \cdot \partial T}$ ன் மதிப்பை சமன்பாடு (5) லிருந்து பிரதியிட

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \cdot \partial T} \right) - T \times \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial T \cdot \partial P} - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad \dots (6)$$

எனவே அழுத்தத்தைப் பொறுத்து என்ட்ரோபியில் ஏற்படும் மாற்றத்தை $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ன் மதிப்பைத் தீர்மானித்துக் கணக்கிடலாம்.

இந்த $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ மதிப்பை $P - V - T$ அளவுகளிலிருந்து கணக்கிடலாம். மேலும் என்ட்ரோபியில் ஏற்படும் மாற்றத்தை பின்வருமாறும் கணக்கிடலாம்.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\text{அல்லது, } dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P . dP$$

P_1, P_2 ஆகிய எல்லைகளுக்கிடையே தொகுப்பின்,

$$\therefore \Delta S = \int_{P_1}^{P_2} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P . dP \quad \dots\dots (7)$$

சமன்பாடு (7) ன் தொகை மதிப்புத் தெரிந்தால், என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடலாம். இத்தொகை மதிப்பை வரைபடம் முறையில் பெறலாம். வெவ்வேறு அழுத்தங்களில்

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ மதிப்புகளை அழுத்தத்திற்கு எதிராகக் குறித்து வரைபடம் வரைய வேண்டும். $P=P_1, P=P_2$ நிலைகளுக்கிடையே வரைபடம் தரும் பரப்பளவு ΔS ஆகும்.

கலவை என்ட்ரோபி (Entropy of Mixing)

(வெப்பநிலை மாறா கலவையாக்கலில் என்ட்ரோபி அதிகரிப்பு)

ஒன்றுடன் ஒன்று வினைபுரியாத சில லட்சிய வாயுக்கள் ஒரு கொள்கலத்தில் பல தடுப்புச் சுவர்களால் பிரித்து வைக்கப்பட்டுள்ளதாகக் கொள்வோம். n_1, n_2, \dots மோல்கள் எண்ணிக்கை உள்ள ஒவ்வொரு வாயுவும் முறையே V_1, V_2, \dots பருமன் கொண்டுள்ளன எனவும் கொள்வோம். இவ்வாரம்ப நிலையில், அதாவது வாயுக்களைக் கலப்பதற்கு முன் மொத்த என்ட்ரோபி,

$$S_1 = n_1 (Cv_1 \ln T + R \ln V_1 + S^\circ) + n_2 (Cv_2 \ln T + R \ln V_2 + S^\circ) + \dots$$

$$= \sum n_i [Cv_i \ln T + R \ln V_i + S^\circ] \quad \dots (1)$$

மாறா வெப்பநிலையில் தடுப்புச் சுவர்களை அகற்றி, வாயுக்களைக் கலக்கும் போது கலவை நிகழ்கிறது. வாயுக்கலவையின் மொத்தப் பருமன் V மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை n எனில் கலந்தபின், கலவையின் என்ட்ரோபி,

$$S_2 = n_1 (Cv_1 \ln T + R \ln V + S^\circ) + n_2 (Cv_2 \ln T + R \ln V + S^\circ) + \dots$$

$$= \sum n_i [Cv_i \ln T + R \ln V + S^\circ] \quad \dots (2)$$

கலப்பதானால் ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாறுதல்

$$\Delta S_{\text{Mix}} = S_2 - S_1$$

$$= \sum n_i [Cv_i \ln T + R \ln V + S^\circ] - \sum n_i [Cv_i \ln T + R \ln V_i + S^\circ]$$

$$= \sum n_i \left(R \ln \frac{V}{V_i} \right)$$

$$= - \sum n_i \left(R \ln \frac{V_i}{V} \right)$$

$$= - \sum n_i R \ln X_i \quad \left[\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = X_i \right]$$

இம்மதிப்பு n மோல்களுக்கு

$$\therefore 1 \text{ மோலுக்கு } \Delta S_{\text{Mix}} = - \sum \frac{n_i}{n} R \ln X_i$$

$$= - \sum X_i R \ln X_i$$

$$\Delta S_{\text{Mix}} = - \sum X_i R \ln X_i$$

இங்கு X_i மோல் பின்னத்தின் மதிப்பு எப்போதும் 1 ஐவிடக் குறைவாக இருப்பதால் $\ln X_i$ மதிப்பு எதிர்க்குறியைப் பெற்றிருக்கும். எனவே ΔS_{Mix} எப்போதும் நேர்க்குறியைப் பெற்றிருக்கும். அதாவது வாயுக்களைக் கலக்கும் போது என்ட்ரோபி அதிகரிக்கின்றது.

இயல்பு ஆற்றல் அல்லது கட்டில்லா ஆற்றல் (Free Energy)

மாறா வெப்ப, அழுத்த நிலைகளில் நிகழும் பெளதிக மற்றும் வேதிச் செயல்பாடுகளை விளக்க E , H , S உடன் மற்றும் இரண்டு வெப்ப இயக்கவியல் தொடர்கள் உள்ளன. அவை,

1. ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் இயல்பு ஆற்றல் அல்லது உள்ளடக்கவேலை (Helmholtz free energy or Work content or Maximum work function) இது 'A' என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படுகிறது.
2. கிப்ஸ் கட்டில்லா ஆற்றல் அல்லது கிப்ஸ் மின்னழுத்தம் (Gibb's free energy or Gibb's potential) எனப்படும் 'G' என்ற தொடராகும்.

உள்ளடக்க வேலை (Work Content)

அமைப்பிலுள்ள மொத்த ஆற்றலையும் வேலையாக மாற்ற முடியாது. வேலையாக மாறும் ஆற்றல் பயனுள்ள ஆற்றலாகும். வெப்பநிலை மாறா செயல் முறையில் வேலையாக மாற்றப்படும் அக் ஆற்றலின் பகுதி, அமைப்பின் உள்ளடக்க வேலை அல்லது ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் இயல்பு ஆற்றல் எனப்படும். இதன் உண்மையான மதிப்பை அளந்தறிய முடியாது. அமைப்பு ஒரு நிலையிலிருந்து மற்றொரு நிலைக்கு மாறும்போது ஏற்படும் உள்ளடக்க வேலையின் வேறுபாட்டைத்தான் அளந்தறிய முடியும்.

அமைப்பு செய்யும் மேல் மட்ட வேலையும் அதுதான். இவ்வேறுபாட்டை $-\Delta A$ என்று குறிப்பது வழக்கம். வேலை செய்வதனால் உள்ளடக்க வேலையில் குறைவு ஏற்படுவதைத்தான் எதிர்க்குறி காட்டுகிறது.

உள்ளடக்கவேலை, A பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படுகிறது.

$$A = E - TS$$

1. மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் E, S, T ஆகியவை நிலை சார்ந்த பண்புகளாகும். எனவே ' A ' நிலை சார்ந்த பண்பாகும். dA திருத்தமான வகைகெழுவாகும்.
2. ' A ' புற இயல்பிற்கு எடுத்துக்காட்டாகும். அமைப்பின் அளவைப் பொறுத்து மாறுகிறது.

3. வெப்பநிலை மாறா மாற்றத்தில் A ன் மாற்றம்

$$A_2 = E_2 - TS_2$$

$$\text{ஆரம்ப நிலை } A_1 = E_1 - TS_1$$

$$\text{முடிவு நிலை } A_2 = E_2 - TS_2$$

எனவே உள்ளடக்க வேலையில் ஏற்படும் மாற்றம்

$$\Delta A = (A_2 - A_1) = (E_2 - E_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$= \Delta E - T\Delta S$$

\therefore

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S$$

மிகச்சிறிய அளவு மாற்றத்தின் போது,

$$dA = dE - TdS$$

4. உள்ளடக்க வேலையிலேற்படும் குறைவு $-\Delta A$ ன் மதிப்பு

வெப்பநிலை மாறா மாற்றத்திற்கு

$$dA = dE - TdS \quad \dots\dots (1)$$

மீளும் செயல் முறையில்

$$\frac{q_{rev}}{T} = dS \quad \dots\dots (2) \text{ வெப்ப இயக்கவியல் II ம் விதி}$$

ஆனால் முதல்விதிப்படி

$$q_{rev} = dE + W_{rev} \quad \dots\dots (3)$$

சமன்பாடு (1), (2), (3) லிருந்து

$$dA = dE - dE - W_{rev}$$

$$dA = -W_{rev}$$

மீளும் செயல் முறையில் செய்யப்பட்ட வேலை உச்ச அளவாக இருக்கும்.

$$\therefore W_{rev} = W_{max}$$

$$\text{எனவே } dA = -W_{max}$$

$$\text{அல்லது } -dA = W_{max}$$

இதிலிருந்து, வெப்பநிலை மாறா மாற்றத்தின்போது உள்ளடக்க வேலையில் ஏற்படும் குறைவு, அமைப்பிலிருந்து பெறப்படும் உச்ச வேலைக்குச் சமமாக இருக்கும் எனத் தெரிகிறது.

வெப்பநிலை மற்றும் ட்ரும மாறுதலுடன் A ன் மாறுதல்
(Variation of A with temperature and Volume)

$$A = E - TS$$

$$dA = dE - TdS - SdT$$

முதல்விதிப்படி,

$$dq = dE + PdV$$

2ம் விதிப்படி,

$$dq = TdS$$

சமன்பாடு (1), (2), (3) லிருந்து

$$dA = dE - dE - PdV - SdT$$

$$dA = -PdV - SdT$$

I. பருமன் மாறாதிருக்கும் போது, $dV = 0$

$$\therefore dA = -SdT$$

அல்லது, $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$

II. வெப்பநிலை மாறாதிருக்கும் போது, $dT = 0$

$$\therefore dA = -PdV$$

அல்லது, $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$

மீளும் மற்றும் மீளா வினைகளுக்கு dA மதிப்பு

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

ஆனால் $dq = dE + PdV$

$$dS \geq \frac{dE + PdV}{T}$$

அல்லது $TdS \geq dE + PdV$

$$dE + PdV - TdS \leq 0$$

பருமன் மாறாதிருக்கும்போது $dV = 0$

$$\therefore (dE - TdS) \leq 0$$

$$[dA]_{V,T} \leq 0$$

மீள்வினைக்கு $dA = 0$

மீளா வினைக்கு $dA < 0$

கிப்ஸ் இயல்பு ஆற்றல் (அல்லது) கட்டில்லா ஆற்றல் (Gibb's Free Energy)

உள்ளடக்க வேலையில் பருமப் பெருக்க வேலை (யந்திர வேலை) தவிர்த்த இதர வேலைகளுக்குக் கிடைக்கக்கூடிய ஆற்றல்

கிப்ஸ் இயல்பு ஆற்றல் எனப்படும். இதனை G என்று குறிக்கலாம். நிலை I லிருந்து நிலை II க்கு அமைப்பு மாறும் போது செய்யும் பருமப் பெருக்க வேலை PdV எனவும், பருமப் பெருக்கவேலை தவிர இதர வேலை dW எனவும் கொண்டால், அமைப்பு செய்யும் மொத்த வேலை $PdV + dW$ ஆகும். இது உள்ளடக்க வேலை எனவும் அழைக்கப்படுகிறது. கிப்ஸ் இயல்பு ஆற்றல் என்பது, பருமப் பெருக்க வேலை நீங்கலாக நடக்கக்கூடிய வேலையைக் குறிக்கிறது. இதனைக் கணிதமுறைப்படி சீர்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$G = H - TS \quad \dots\dots (1)$$

1. E, H, S, A போன்று G யும் ஒரு நிலைசார்ந்த பண்பாகும். இதன் தனி மதிப்பைக் கண்டறிய முடியாது. ஒரு மாற்றத்தின் போது இயல்பு ஆற்றலில் ஏற்படும் மாறுதலைத் (ΔG) தான் அளந்தறிய முடியும். இப்பண்பில் ஏற்படும் சிறிய மாறுதல் துல்லியமான வகைக் கெழுவாகும்.

2. G - புற இயல்புக்கு எடுத்துக்காட்டாகும்.

3. கட்டில்லா ஆற்றலுக்கும் உள்ளடக்க வேலைக்கும் உள்ள தொடர்பு

$$G = H - TS$$

$$= E + PV - TS$$

$$= (E - TS) + PV$$

$$G = A + PV$$

4. வெப்ப நிலை மற்றும் அழுத்தத்துடன் G ன் மாறுபாடு

$$G = E + PV - TS$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$= TdS + VdP - TdS - SdT \quad [\because TdS = dE + PdV]$$

$$= VdP - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

i) அழுத்தம் மாறாதிருக்கும்போது, $dP = 0$

$$\therefore dG = - SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

ii) வெப்பநிலை மாறாதிருக்கும் போது $dT = 0$

$$\therefore dG = VdP$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

5. இயல்பு வாயுக்களுக்கு, மாறா வெப்பநிலையில், கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம்.

வெப்பநிலை மாறாதிருக்கும்போது

$$dG = VdP$$

$$= \frac{RT}{P} dP$$

இச்சமன்பாட்டைத் தொகைப்படுத்தினால்,

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$G_2 - G_1 = RT \log e \frac{P_2}{P_1}$$

$$\therefore \Delta G = 2.303 RT \log \frac{P_2}{P_1} = 2.303 RT \log \frac{V_1}{V_2} \quad \left[\begin{array}{l} \text{மாறா } T \text{ ல்,} \\ \therefore \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2} \end{array} \right]$$

n மோல்களுக்கு

$$\Delta G = 2.303 nRT \log \frac{P_2}{P_1} = 2.303 nRT \log \frac{V_1}{V_2}$$

6. திரவங்கள் மற்றும் திண்மங்களில், அழுத்தத்தினால் Gல் ஏற்படும் மாறுதல்

திண்மங்கள் மற்றும் நீர்மங்களில் அழுத்தத்தினால் பரும மாற்றம் ஏற்படுவதில்லை. எனவே V ஒரு மாறிலி

$$\therefore \int_{G_1}^{G_2} dG = V \int_{P_1}^{P_2} dP$$

$$\Delta G = V (P_2 - P_1)$$

அல்லது

$$\Delta G = V \Delta P$$

7. மாறா வெப்பநிலையில், G ன் மாற்றம்

$$G = H - TS$$

நிலை I க்கு, $G_1 = H_1 - TS_1$

நிலை II க்கு $G_2 = H_2 - TS_2$

எனவே, கட்டில்லா ஆற்றலில் ஏற்படும் மாறுதல், ΔG

$$\Delta G = (G_2 - G_1) = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

8. உள்ளடக்க வேலையில் ஏற்படும் குறைவிற்கும் ($-\Delta S$) கிப்ஸ் கட்டில்லா ஆற்றல் குறைவிற்கும் ($-\Delta G$) உள்ள தொடர்பு

$$G = E + PV - TS$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

வெப்பநிலை, அழுத்தம் மாறாதிருக்கும் செயல்முறையில் $dT = 0$; $dP = 0$

$$\therefore (dG)_{T,P} = dE + PdV - TdS \dots\dots (1)$$

$$TdS = q_{rev} = dE + dW_{rev} \dots\dots (2)$$

சமன்பாடு 1 மற்றும் 2 விருந்து

$$(dG)_{T,P} = dE + PdV - dE - dW_{rev}$$

$$= PdV - dW_{rev}$$

$$= PdV - dW_{max}$$

$$\therefore -(dG)_{T,P} = dW_{max} - PdV$$

dW_{max} - மீளும் செயல் முறையில் செய்யப்பட்ட உச்ச வேலை

PdV - பயனுறா வேலை

எனவே,

பயனுள்ள வேலை = உச்ச வேலை - பயனுறா வேலை

$$dW_{useful} = dW_{max} - PdV$$

$$-(dG)_{T,P} = -(dA)_{V,T} - PdV$$

9. மீளும் மற்றும் மீளாச் செயல் முறைகளும், கிப்ஸ் கட்டில்லா ஆற்றலும்

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

$$TdS \geq dE + PdV$$

$$\underbrace{dE + PdV} - TdS \leq 0$$

$$dH - TdS \leq 0$$

மீளும் செயல் முறைக்கு $(dG)_{P,T} = 0$

மீளாச் செயல் முறைக்கு $(dG)_{P,T} < 0$

மீள் வினை மற்றும் மீளா வினைகளுக்கான அடிப்படை
(Criteria for reversible and irreversible reactions)

E, H, S, A, G முதலான பண்புகளைக் கொண்டு ஒரு வினை மீள்வினையாக இருக்குமா, மீளா வினையாக இருக்குமா என அறுதியிட்டுக் கூறலாம்.

எந்த மாற்றமும் மீள்முறையில் நடைபெறினும், மீளா முறையில் நடைபெறினும் அதற்கான என்ட்ரோபி மாற்றம் ஒரே

மாதிரியாகத் தானிருக்கும். சிறிய மாற்றங்களுக்கு $dS = \frac{dq}{T}$

$$dS = \frac{dE + PdV}{T} \dots \dots \text{மீள்வினைகளுக்கு}$$

இம்மாற்றம் மீளா முறையில் நடைபெற்றால் அமைப்பு உட்கொள்ளும் வெப்பம் குறைவாக இருக்கும். ($q_{rev} > q_{irr}$) ஆயினும் dS மதிப்பு மாறாதிருக்கும்.

$$\therefore TdS > q_{irr}$$

$$\text{மீள்முறைக்கு} \quad TdS = dE + PdV$$

$$\text{மீளா முறைக்கு} \quad TdS > dE + PdV$$

அதாவது

$$TdS \geq dE + PdV$$

1) E, V மாறாதிருக்கும்போது, வெப்பநிலை மாறா செயல்முறைக்கு

$$dS \geq 0$$

அதாவது

$$(\partial S)_{E, V} \geq 0$$

2) வெப்பநிலை மாறா செயல் முறையில் S, V மாறாதிருந்தால்

$$(\partial E)_{S,V} \leq 0$$

$$3) dE + PdV = dH$$

$$\therefore TdS \geq dH$$

S, P மாறா நிலையில் $(\partial H)_{S,P} \leq 0$

$$4) TdS \geq dE + PdV$$

$$\text{or } dE + PdV - TdS \leq 0$$

$$dA + PdV \leq 0$$

$$\text{மாறா பருமனில் } dA \leq 0$$

அல்லது

$$(\partial A)_{V,T} \leq 0$$

$$5) dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG - VdP + SdT = dE + PdV - TdS$$

$$\text{நமக்குத் தெரியும், } dE + PdV - TdS \leq 0$$

$$\therefore dG - VdP + SdT \leq 0$$

மாறா அழுத்த வெப்பநிலைகளில் $dG \leq 0$

அல்லது

$$(\partial G)_{P,T} \leq 0$$

வ.எண்	தன்னிச்சையாக நிகழும் வினைகள்	சமநிலை
1.	$(\partial S)_{E,V} > 0$	$(\partial S)_{E,V} = 0$
2.	$(\partial E)_{S,V} < 0$	$(\partial E)_{S,V} = 0$
3.	$(\partial H)_{S,P} < 0$	$(\partial H)_{S,P} = 0$
4.	$(\partial A)_{V,T} < 0$	$(\partial A)_{V,T} = 0$
5.	$(\partial G)_{P,T} < 0$	$(\partial G)_{P,T} = 0$

எடுத்துக்காட்டு

ஒரு வினை நிகழுமா, நிகழாதா என்பதைக் கட்டிடில்லா ஆற்றல் மாற்றத்திலிருந்து கூறலாம்.

i) $\partial G = 0$ வினை சமநிலை அதாவது மீளும் செயல் முறையில் நிகழ்கிறது.

ii) $\partial G < 0$ அதாவது, $dG = -ve$ எனில் வினை தன்னிச்சையாக நிகழ்கிறது.

iii) $\partial G > 0$ அதாவது, $dG = +ve$ எனில் வினை நிகழவே நிகழாது.

பகுதிமோலால் இயல்பு ஆற்றல் (வேதி அழுத்தம்) (Partial molal free energy or Chemical potential)

மூடிய அமைப்புகளில் நிறை மாறுவதில்லை. ஏனெனில் சுற்றுப்புறத்திற்கும் அமைப்பிற்குமிடையே பொருள் பரிமாற்றம் இல்லை. ஆகையால் அமைப்பின் கிப்ஸ் கட்டில்லா ஆற்றல் G மதிப்பானது வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியவற்றை மட்டும் சார்ந்திருக்கிறது. ஆனால் ஒரு திறந்த அமைப்பிலுள்ள ஒவ்வொரு ஆக்ககூறின் (Component) மோல்களின் எண்ணிக்கையும் மாறுபடும். இந்நிலையில் G மதிப்பு, வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியவற்றை மட்டுமல்லாது, மோல் எண்ணிக்கையையும் சார்ந்திருக்கும். $1, 2, 3 \dots j$ ஆகிய ஆக்கக்கூறுகளின் மோல் எண்ணிக்கை முறையே $n_1, n_2, n_3 \dots n_j$ எனில் $n_1 + n_2 + n_3 \dots + n_j$ (N மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை)

$$\text{எனவே } G = f(P, T, N)$$

G என்ற புறப்பண்பானது அழுத்தம், வெப்பநிலை, மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை ஆகியவற்றின் நுண்ணிய மாற்றத்திற்குட்படும் போது,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, n_3 \dots} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_1, n_2 \dots} dn_j$$

$$\text{இங்கு, } \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, n_2 \dots} = \text{பகுதிமோலால் இயல்பு ஆற்றல்}$$

அல்லது வேதி அழுத்தம் என அழைக்கப்படும்.

இதனை \bar{G}_i என்ற குறியிலோ, μ_i என்ற குறியிலோ குறிக்கலாம்.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, n_2, \dots} = \bar{G}_i = \mu_i$$

அமைப்பின் மொத்த இயைபுக்கு ஊறு நேரா வண்ணம் மிகப்பெரிய அளவினதான அமைப்பில் வெப்பநிலை மற்றும் அழுத்தம் மாறா நிலையில் ஒரு பொருளின் ஒரு மோல் அதிகரிப்பினால் ஏற்படக்கூடிய இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம் அப்பொருளின் வேதி அழுத்தமாகும்.

μ குறியைப் பயன்படுத்தி சமன்பாடு (1) ஐ எழுதினால்

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \mu_j dn_j$$

T, P மாறாநிலையில்

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \mu_j dn_j$$

வேதி அழுத்தம் ஓர் அக இயல்பாகும். இது அமைப்பின் அளவைச் சார்ந்ததல்ல.

அழுத்தத்திற்கேற்ப வேதி அழுத்த மாற்றம்

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, n_2, \dots, n_j}$$

இச்சமன்பாட்டை அழுத்தத்துடன் வகைப்படுத்தினால்

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} = \left[\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial P} \right]_{T, n_1, n_2, \dots} \quad \dots (2)$$

$$dG = VdP - SdT$$

அல்லது $\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$

இதனை n_i க்கு ஏற்ப வகைப்படுத்தினால்

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial P} \right]_{T, n_1, n_2} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, n_1, n_2} = \bar{V}_i \quad \dots (3)$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)$ என்பது மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கேற்ப ஏற்படும்

பருமனளவு மாற்றம். அதாவது பகுதிமோலால் பருமன் \bar{V}_i சமன்பாடு (2) மற்றும் (3) லிருந்து,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} = \bar{V}_i \quad \dots (4)$$

அமைப்பு குறிக்கோள் நிலை வாயுவானால்

$$PV = (n_1 + n_2 + n_3 \dots n_j) RT$$

$$V = (n_1 + n_2 + n_3 \dots n_j) \times \frac{RT}{P}$$

இச்சமன்பாட்டை n_i உடன் வகைப்படுத்தினால்,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, n_2 \dots} = \frac{RT}{P} \left[\frac{\partial (n_1 + n_2 + n_3 \dots n_j)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_1, n_2}$$

$$= \frac{RT}{P} \left[0 + 0 + 0 + \frac{\partial n_1}{\partial n_i} \dots + 0 \right]_{T,P,n_1,n_2}$$

$$\bar{V}_i = \frac{RT}{P}$$

\bar{V}_i மதிப்பைச் சமன்பாடு (4) ல் ஈடுசெய்ய

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_1,n_2} = \frac{RT}{P}$$

$$\text{அல்லது } \partial \mu_i = RT \frac{dP}{P}$$

$$\partial \mu_i = RT d \ln P \quad \dots (5)$$

பகுதி அழுத்தம் = மோல் பின்னம் \times மொத்த அழுத்தம்

$$P_i = X_i P$$

$$\ln P_i = \ln X_i + \ln P$$

இதனை வகைப்படுத்தினால்

$$d \ln P_i = d \ln X_i + d \ln P$$

$$= 0 + d \ln P$$

[\because அமைப்பின் இயைபு மாறிலி]

$$d \ln P_i = d \ln P$$

எனவே சமன்பாடு (5) ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\therefore d\mu_i = RT \ln P_i$$

இச்சமன்பாட்டைத் தொகைப்படுத்தினால்,

$$\mu_i = RT \ln P_i + C$$

$$P_i = 1, \text{ ஆக இருக்கும்போது, } \mu_i^\circ = 0 + C$$

$$\therefore \boxed{\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i} \quad \dots \dots (6)$$

இங்கு μ_i° என்பது i கூறின் நியம வேதி அழுத்தம். அதாவது i கூறின் பகுதி அழுத்தம் 1 வளிமண்டல அழுத்தமாக இருக்கும்போது, அதன் வேதி அழுத்தமாகும்.

சமன்பாடு (6) ஒரு கூறின் வேதி அழுத்தம் அதன் பகுதி அழுத்தத்துடன் எவ்வாறு தொடர்பு கொண்டுள்ளது என்பதைக் காட்டுகிறது. இங்கு பகுதி அழுத்தம்

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT$$

$$\therefore \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i RT$$

$$= \underbrace{\mu_i^\circ + RT \ln RT}_{\mu_{i(C)}^\circ} + RT \ln C_i$$

$$= \mu_{i(C)}^\circ + RT \ln C_i$$

$\mu_{i(C)}^\circ$ என்பது i கூறின் அடர்வு ஓரலாகாக இருக்கும்போது அதன் வேதி அழுத்தமாகும்.

i கூறின் பகுதி அழுத்தம் $P_i = x_i P$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i P$$

$$= \underbrace{\mu_i^\circ + RT \ln P}_{\mu_{i(xi)}^\circ} + RT \ln x_i$$

$$= \mu_{i(xi)}^\circ + RT \ln x_i$$

இங்கு $\mu_{i(xi)}^\circ$ என்பது i கூறின் மோல் பின்னம் 1 ஆக இருக்கும்போது அதன் வேதி அழுத்தமாகும்.

வெப்பநிலைக்கேற்ப வேதி அழுத்த மாறுபாடு

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, n_2, \dots} = \mu_i$$

இச்சமன்பாட்டை வெப்பநிலைக்கேற்ப வகைப்படுத்தினால்

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} = \left[\frac{\partial^2 G_i}{\partial n_i \partial P} \right]_{P, n_1, n_2, \dots} \dots (1)$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} = -S \dots (2)$$

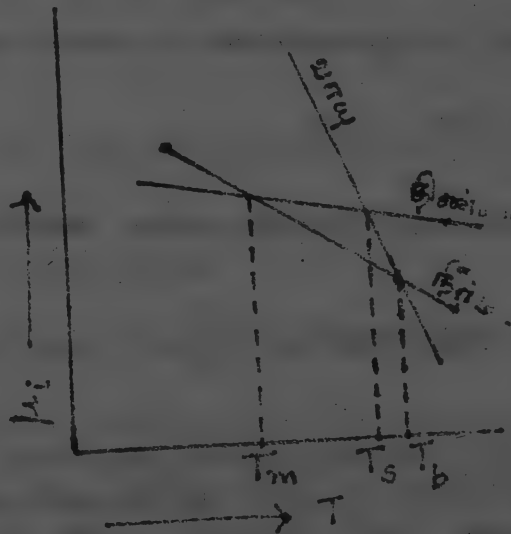
சமன்பாடு (2) ஐ n_i க்கு உடன் வகைப்படுத்தினால்

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n_i} \right]_{P, n_1, n_2, \dots} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, n_2, \dots} = -\bar{S}_i \quad \dots (3)$$

சமன்பாடு (1) மற்றும் (3) லிருந்து,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} = -\bar{S}_i$$

என்ட்ரோபி எப்போதும் நேர்க்குறி உடையது. எனவே வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது, i கூறின் வேதி அழுத்தம் குறைகிறது. இதனை வரைபடத்திலிருந்து அறியலாம்.



ஒரு பொருள் திட, திரவ, வாயு நிலைமைகளின் வேதி அழுத்தங்கள் வெப்பநிலைக்கு எதிராக வரைபடம் வரையப்பட்டுள்ளது. உருகுநிலை T_m ல் திட, திரவ, நிலைகள் ஒரே வேதி அழுத்தத்தைப் பெற்றுள்ளன. இது போல கொதிநிலையான T_b ல் திரவ, வாயு நிலைமைகளின் வேதி அழுத்தங்கள் சமமாகும்.

வேதி அழுத்தத்தின் பண்புகள்

P மற்றும் T ஐப் போன்று வேதி அழுத்தமும் ஓர் அகப் பண்பாகும். அமைப்பின் எல்லாப் பகுதிகளிலும் அதன் மதிப்பு ஒன்றாகவே இருக்கும். அமைப்பின் ஒரு பகுதியில் ஒரு பொருளின் வேதி அழுத்தம் கூடுதலாக இருக்குமாயின் பொருள் மாற்றம் தன்னிச்சையாக நிகழும். இறுதியாகச் சமநிலை எய்தப்படும். அமைப்பில் சமநிலை இருக்கும் போது ஒரு பொருளின் வேதி அழுத்தம் அமைப்பில் பல்வேறு பகுதியிலும் சமமாகவே இருக்கும்.

அமைப்பின் மொத்தக் கட்டில்லா ஆற்றல், பொருட்களின் வேதி அழுத்தங்களின் கூட்டுத் தொகையாகும்.

$$G = \sum n_i \mu_i$$

இரு பொருள்களையுடைய அமைப்பிற்கு

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

ஒரே ஒரு பொருளை உடைய அமைப்பிற்கு

$$G = n\mu \text{ அல்லது } \mu = \frac{G}{n}$$

G/n என்பது மோலார் கட்டில்லா ஆற்றல். ஆக μ என்பது மோலார் கட்டில்லா ஆற்றல் ஆகும். ஒரு கலவையிலுள்ள ஒரு கூறின் வேதி அழுத்தம் பகுதி மோலார் கட்டில்லா ஆற்றலாகும்.

கிப்ஸ் - டியூஹம் சமன்பாடு (Gibbs - Duhem Equation)

அமைப்பின் மொத்த கட்டில்லா ஆற்றல், அதிலுள்ள பொருட்களின் வேதி அழுத்தங்களின் கூட்டுத் தொகையாகும்.

$$G = \sum n_i \mu_i$$

இச்சமன்பாட்டை வகைப்படுத்தினால்

$$dG = \sum (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i) \quad \dots \dots (1)$$

மாறும் இயைபுள்ள அமைப்பின் கட்டில்லா ஆற்றலுக்கான அடிப்படைச் சமன்பாடு

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad \dots \dots (2)$$

சமன்பாடுகள் 1 மற்றும் 2 ஐ ஒப்பிட

$$\sum n_i d\mu_i = -SdT + VdP$$

மாறா வெப்ப, அழுத்த நிலைகளில்

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad \dots \dots (3)$$

இதுவே, கிப்ஸ் டியூஹம் சமன்பாடாகும்.

இரு பொருள்களை உடைய அமைப்புக்கு சமன்பாடு (3) $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$ என்றாகிறது.

இச்சமன்பாட்டிலிருந்து பெறப்பட்ட முடிவுகள்

சமநிலையிலுள்ள ஓரமைப்பில் பகுதி மோலால் இயல்பு ஆற்றல் μ_1, μ_2 பெற்ற இரண்டு நிலைமைகள் இருப்பதாகக் கொள்வோம். சமநிலையில் $(-\Delta n)$ மோல் அளவுள்ள பொருள் I நிலைமையிலிருந்து II ம் நிலைக்குச் சென்றுள்ளதாகக் கொள்வோம். கிப்ஸ் டியூஹம் சமன்பாட்டின் படி,

$$\mu_1(-\Delta n) + \mu_2(\Delta n) = \Delta G$$

சமநிலையில், $\Delta G = 0$, எனவே

$$\mu_1 = \mu_2 \text{ ஆகும்.}$$

இதிலிருந்து ஒரு பொருளின் வேதி அழுத்தம் (அல்லது பகுதி மோலால் இயல்பு ஆற்றல்) சமநிலையிலுள்ள இரண்டு நிலைமைகளிலும் சமமாக இருக்கும் எனத் தெரிகிறது.

எ.கா.

1. மூடிய அமைப்பில், நீரும், நீராவியும் சமநிலையில் உள்ளதாகக் கொள்வோம். இரண்டு நிலைமைகளிலும் நீரின் நிறை மாறுபட்டிருப்பினும் அவற்றின் வேதி அழுத்தங்கள் சமமாக இருக்கும்.
2. ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாத நீர்ம இரட்டையில் இரண்டிலும் கரையக்கூடிய அயோடினைச் சேர்ப்பதாகக் கொள்வோம். இரண்டு நீர்மங்களிலும் I_2 ன் அளவு மாறுபட்டிருந்தாலும், அயோடினின் வேதி அழுத்தம் இரண்டு நிலைமைகளிலும் சமமாக இருக்கும்.

இரு கூறுகளுக்கான கிப்ஸ் - டியுஹம் சமன்பாடு

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

அதாவது,

$$d\mu_1 = - \frac{n_2}{n_1} d\mu_2$$

இச்சமன்பாடு, ஒரு கலவையிலுள்ள ஒரு கூறினுடைய அளவை மாற்றினால், மற்றொரு கூறினுடைய வேதி அழுத்தம் மாறும் என்பதைக் காட்டுகிறது. கரைசல்களின் பண்புகளை ஆராய கிப்ஸ் டியூஹம் சமன்பாடு பயன்படுகிறது.

காய்ச்சி வடிக்கும் செயல்முறையில் கிப்ஸ் - டியூஹம் சமன்பாட்டின் பயன்

n_1 மோல்கள் A மற்றும் n_2 மோல்கள் B ஆகியவற்றைக் கொண்ட இரு கூறு கரைசல் ஒன்றிற்கு கிப்ஸ் - டியூஹம் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தினால் நமக்குக் கிடைப்பது,

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

இரண்டு பக்கங்களையும் $n_1 + n_2$ ஆல் வகுக்க,

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} d\mu_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} d\mu_2 = 0$$

$$\text{அதாவது } X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 = 0$$

இங்கு X_1 மற்றும் X_2 ஆகியவை மோல் பின்னங்கள், மற்றும் $X_1 + X_2 = 1$

கிப்ஸ் - ஹெல்ம் ஹோல்ட் சமன்பாடு (Gibbs - Helmholtz Equation)

$$dG = VdP - SdT$$

மாறா அழுத்தத்தில்,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

ஆரம்பநிலை I, $\left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P = -S_1$

இறுதிநிலை II, $\left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_P = -S_2$

எனவே மாற்றத்தின் போது

$$\left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P = -(S_2 - S_1)$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P = -\Delta S \quad \dots\dots (1)$$

ஆனால், $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

அல்லது $-\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad \dots\dots (2)$

சமன்பாடு (1) மற்றும் (2)லிருந்து

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

அல்லது $\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$

இது கிப்ஸ் ஹெல்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின் ஒரு வடிவமாகும்.

II வடிவம்

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S$$

முன்போலவே அமைப்பு ஆரம்பநிலையிலிருந்து முடிவ நிலைக்கு வரும்போது $\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$ ல் ஏற்படும் வேறுபாடு,

$$\left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T} \right]_V = -\Delta S \quad \dots\dots(3)$$

$$\text{ஆனால், } \Delta A = \Delta E - T\Delta S$$

$$\text{அல்லது } -\Delta S = \frac{\Delta A - \Delta E}{T} \quad \dots\dots(4)$$

சமன்பாடு (1) மற்றும் (4) லிருந்து

$$\Delta A = \Delta E + T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V$$

கிப்ஸ் - ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின் பயன்கள்

1. ΔG , ΔA மதிப்புக்கள் தெரிந்தால் முறையே ΔH , ΔF மதிப்புக்களைக் கண்டறியலாம்.
2. மீள் மின் கலன்களின் மின் உந்து விசையைக் கணக்கிட உதவுகிறது.

$$-\Delta G = nFE$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P$$

$$-nFE = \Delta H + T \left[\frac{\partial(-nFE)}{\partial T} \right]_P$$

$$\text{அல்லது } E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

இச்சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி மின்கலன்களின் மி.உ.வி. ஐக் கணக்கிடலாம்.

3. கிளாசியஸ் கிளேப்பரான் சமன்பாடு, வாண்ட் ஹாப் சமன்பாடு போன்றவற்றை வருவிக்கப் பயன்படுகிறது.

இச்சமன்பாட்டின் குறைபாடு

இச்சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, ΔG மதிப்பு தெரிந்தால், ΔH மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். ஆனால் ΔH மதிப்பிலிருந்து ΔG மதிப்பை இச்சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிட முடியாது. கணக்கிட்டால் ΔG மதிப்பு துல்லியமாக இராது.

கார்னாட் சுற்றிலிருந்து கிப்ஸ் - ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு

$$\text{பொறியின் திறன் } \frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

அல்லது $W = Q_2 \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2} \right]$

நுண்ணிய மாற்றத்திற்கு, $dW = q \cdot \frac{dT}{T}$

அல்லது $T \frac{dW}{dT} = q = \Delta E + W$

ஆனால் $W = -\Delta A$

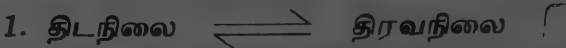
$\therefore T \left[\frac{\partial(-\Delta A)}{\partial T} \right]_V = \Delta E - \Delta A$

அல்லது $\Delta A = \Delta E + T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V$

கிளாசியஸ் - கிளேபெரான் சமன்பாடு (Clausius - Clapeyron Equation)

ஒரு கூறு - இரு நிலைமை (One Component - two phases)
அமைப்புகளுக்கு இச்சமன்பாடு பொருந்தும்.

உருகுநிலை

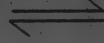


கொதிநிலை



பதங்கமாதல் வெப்பநிலை

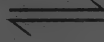
3. திடநிலை



வாயுநிலை

இடைநிலை வெப்பநிலை

4. ஒருதிடநிலை



மற்றொரு திடநிலை

ஒரே பொருள் இரு நிலைமைகளில் இருப்பதான அமைப்பை எடுத்துக் கொள்வோம். 'இரு நிலைமைகளும் குறிப்பிட்ட வெப்ப அழுத்தத்தில் சமநிலையிலிருக்கின்றன. வெப்ப இயக்கவியல் கொள்கைப்படி மீள் முறையில் குறிப்பிட்ட அளவுள்ள பொருளை ஒரு நிலைமையிலிருந்து வேறொரு நிலைமைக்கு, மிக மெதுவாக, மாற்றத்தின் ஒவ்வொரு படியிலும் சமநிலை இருக்குமாறு மாற்ற முடியும்.

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை மற்றும் அழுத்தத்தில் சமநிலையிலுள்ள கீழ்க்கண்ட அமைப்பை எடுத்துக் கொள்வோம்.

$T^\circ \text{K}, \text{Pmm}$

A நிலைமை \rightleftharpoons B நிலைமை

A ன் இயல்பு ஆற்றல் G_A எனவும் B ன் இயல்பு ஆற்றல் G_B எனவும் கொள்வோம். சமநிலையில் இவ்வமைப்பின் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம் $\Delta G = 0$

அதாவது, $G_B - G_A = 0$

அல்லது $G_B = G_A (T^\circ \text{K} \text{ லும் } \text{Pmm} \text{ அழுத்தத்திலும்}) \dots (1)$

அமைப்பின் வெப்பநிலை T யிலிருந்து $T+dT$ உயர்த்தப்படுகிறது அழுத்தம் P யிலிருந்து $P+dP$ ஆக உயர்கிறது. dT க்கும் dP க்கும் உள்ள தொடர்பை வெப்ப இயக்கவியல்

வழியாகத் தருவிக்கப் படுகிறது. வெப்பநிலை மற்றும் அழுத்த மாறுதலின் போது, இயல்பு ஆற்றல் $G_A + dG_A$ ஆகவும், $G_B + dG_B$ ஆகவும் மாறுகிறது. இப்போதும் அமைப்பு சமநிலையிலிருப்பதால்

$$G_B + dG_B = G_A + dG_A \quad (T + dT^\circ \text{K லும் } P + dP \text{ mm அழுத்தத்திலும்}) \quad \dots\dots(2)$$

சமன்பாடு (2) மற்றும் (1) லிருந்து

$$dG_B = dG_A \quad \dots\dots(3)$$

$$\text{ஆனால் } dG = VdP - SdT$$

எனவே சமன்பாடு (3) கீழ்க்கண்டவாறு எழுதப்படுகிறது.

$$V_B dP - S_B dT = V_A dP - S_A dT$$

$$(V_B - V_A) dP = (S_B - S_A) dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \dots\dots(4)$$

இங்கு ΔS என்பது ஒரு மோல் தூய பொருள் A நிலைமையிலிருந்து B நிலைமைக்கு மாறும்போது என்ட்ரோபி மாற்றமாகும். ΔV என்பது இம்மாற்றத்தின் போது மோலார் பரும மாற்றம்.

மீள் செயலுக்கு உறிஞ்சப்பட்ட வெப்பம் $T^\circ \text{K}$ ல் q எனில்,

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{q}{T\Delta V}$$

அல்லது

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(V_B - V_A)} \quad \dots\dots (5)$$

இது கிளேப்பரான் சமன்பாடாகும்.

இச்சமன்பாடு வெப்பநிலையிலேற்படும் சிறிய மாற்றத்தின் (dT) போது கார்ந்து ஏற்படும் அழுத்த மாற்றத்தின் (dP) மதிப்பைத் தருகிறது.

வெவ்வேறு நிலைமை மாறுதல்களுக்கு கிளேப்பரான் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்துதல்

$$T_b^{\circ}K$$

1) திரவம் \rightleftharpoons ஆவி

Q - மோலார் ஆவியாதல் வெப்பம் = ΔH_v

V_A ஒரு மோல் திரவத்தின் பருமன் = V_l

V_B ஒரு மோல் ஆவியின் பருமன் = V_g

$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T_b(V_g - V_l)}$$

2) திட நிலை \rightleftharpoons திரவநிலை

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_f}{T_f(V_l - V_s)}$$

இங்கு ΔH_f மோலார் உருகுதல் வெப்பம்

$V_l > V_s$, $V_l - V_s = +ve$ (திண்மம் - உருகும்போது பருமன் அதிகரிக்கிறது)

$$\therefore \frac{dP}{dT} = +ve$$

அதாவது அழுத்தம் அதிகரிக்கும் போது உருகுநிலை அதிகரிக்கிறது.

$V_s > V_l$, $V_l - V_s = -ve$ (பனிக்கட்டி உருகும்போது பருமன் குறைகிறது)

$$\therefore \frac{dP}{dT} = -ve$$

எனவே அழுத்தம் அதிகமாகும்போது உருகுநிலை குறைகிறது.

கிளாசியஸ் - கிளேப்பரான் சமன்பாடு

திரவம் \rightleftharpoons ஆவி

$$\text{இச்சமநிலைக்கு } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T_f(V_g - V_l)}$$

இங்கு $V_g \gg V_l$ அதாவது ஆவியின் பருமன் திரவத்தின் பருமனளவை விட மிக மிக அதிகமாக இருப்பதால், V_l ஐப் புறக்கணித்து விடலாம்.

$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{TV_g}$$

ஆவி சீர்மை வாயுவாகச் செயல்படுவதாகக் கொண்டால்,

$$PV = RT$$

$$V = \frac{RT}{P}$$

$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T \times \frac{RT}{P}} = \frac{\Delta H_v P}{RT^2}$$

அல்லது $\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v dT}{RT^2}$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \dots \text{கிளாசியஸ் கிளேப்பரான் சமன்பாட்டின் ஒரு வடிவம்}$$

இச்சமன்பாட்டைத் தொகைப்படுத்தினால்,

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \frac{\Delta H_v}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$= \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$\therefore \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

கிளாசியஸ் கிளேப்பரான் சமன்பாட்டின் மற்றொரு வடிவம்.

இச்சமன்பாட்டின் பயன்கள்

1. ஏதேனும் ஒரு ஆவி அழுத்தத்தில் ஒரு திரவத்தின் கொதிநிலையோ உறைநிலையோ தெரிந்தால், வேறொரு அழுத்தத்தில் அதன் கொதிநிலை மற்றும் உறைநிலையை அறியலாம்.
2. ஒரு வெப்பநிலையில் ஒருதிரவத்தின் ஆவி அழுத்தம் தெரிந்தால் மற்றொரு வெப்பநிலையில் அதன் ஆவி அழுத்தத்தைக் கணக்கிடலாம்.
3. மோலால் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலி, மோலார் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலிகளைக் கணக்கிடலாம்.
4. இரு வேறு வெப்பநிலைகளில் அவற்றின் கொதிநிலையோ உறைநிலையோ தெரிந்தால், ஆவியாதல் வெப்பம் அல்லது உறைதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடலாம்.

மாக்ஸ்வெல் சமன்பாடுகள் (Maxwell's Equation)

E, H, G, A ஆகியவை வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகளாகும். இவற்றின் மிகச்சிறிய மாற்றங்களுக்கான சமன்பாடுகள் வருமாறு:

$$i) dE = TdS - PdV$$

$$\text{ii) } dH = TdS + PdV$$

$$\text{iii) } dA = -SdT - PdV$$

$$\text{iv) } dG = -SdT + VdP$$

இவற்றிலிருந்து பின்வரும் தொடர்கள் அமைகின்றன. பருமன் மாறாதிருக்கும் போது, சமன்பாடு (i) லிருந்து

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \quad \dots (1)$$

என்ட்ரோபி மாறாதிருக்கும்போது (1) சமன்பாடு

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P \quad \dots (2)$$

சமன்பாடு (1) ஐ, S மாறாதிருக்கும்போது, V உடனும் சமன்பாடு (2) ஐ மாறா பருமனில் S உடனும் வகைப்படுத்த

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \cdot \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad \dots (3)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \cdot \partial S} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \dots (4)$$

ஈலரின் தேற்றப்படி சமன்பாடு (3) மற்றும் (4)ன் இடப்புறத்தொடர்கள் சமமாகும்.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \dots (5)$$

இதுபோல, சமன்பாடு (2) லிருந்து கீழ்க்கண்ட தொடரரை வருவிக்கலாம்.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \dots (6)$$

சமன்பாடு (3) லிருந்து

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \dots (7)$$

சமன்பாடு (4) லிருந்து

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \dots (8)$$

சமன்பாடுகள் 5,6,7,8 ஆகியவை மாக்ஸ்வெல் சமன்பாடுகள் ஆகும்.

நிலையின்மை (பயனுடைய அழுத்தம்) (Fugacity)

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots (1)$$

இச்சமன்பாடு சீர்மை வாயுகளுக்கு மட்டுமே பொருந்தும். இயல்பு வாயுக்களுக்கு, குறிப்பாக அதிக அழுத்தத்தில், இச்சமன்பாடு பொருந்தாது. ஏனெனில் இயல்பு வாயுக்களுக்கு $V \neq \frac{RT}{P}$ சீர்மை பிறழ் வாயுகளுக்குப் பொருந்துவதற்காக

G.N. லூயிஸ் 1901 ஆம் ஆண்டு நிலையின்மை, வினைவலிவு (activity) என்ற தொடர்களை அறிமுகப்படுத்தினார்.

திரவ நீரையும், நீராவியையும் சமநிலையில் கொண்ட ஓரமைப்பை எடுத்துக் கொள்வோம். மாறா வெப்பநிலையில், இவ்வமைப்பின் அழுத்தத்தைக் குறைத்தால், நீர் மூலக்கூறுகளுக்கு ஆவியாகிச் செல்லும் இயல்பு உண்டு. மாறாக, அழுத்தத்தை அதிகரித்தால் ஆவி நிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகள் திரவ நீராக மாறும் இயல்பு உண்டு. இவ்வாறு சமநிலையை எய்தும் பொருட்டு ஒரு நிலைமையிலிருந்து மற்றொரு நிலைமைக்குத் தப்பிச் செல்லும் அல்லது விடுபடும் இயல்பு (escaping tendency) நிலையின்மை எனப்படும் இது f என்று குறிக்கப்படுகிறது.

இது இயல்பு ஆற்றலோடு கீழ்க்கண்ட தொடர்புடையது.

$$dG = RTd\ln f$$

$$\text{அல்லது } \Delta G = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad \dots\dots (2)$$

சமன்பாடு (2) ல் ΔG என்பது மாறா வெப்பநிலையில் P_2 , P_1 ஆகிய அழுத்தங்களில் மோலார் கட்டில்லா ஆற்றலின் வேறுபாடாகும். f_2 , f_1 ஆகியவை அவ்வழுத்தங்களுக்கிடான பயனுடைய அழுத்தங்கள்.

நல்லியல்பு வாயு ஒன்றிற்கு அதன் பயனுடைய அழுத்தம் என்பது அதன் அழுத்தத்திற்கு நேர் விகிதத்திலிருக்கிறது. இவ்விகிதத்திற்கான மாறிலியை 1 எனக் கொள்வது வசதியாக இருக்கும். ஆக நல்லியல்பு வாயு ஒன்றிற்கு $f/p = 1$ அதாவது நல்லியல்பு வாயுவின் நிலையின்மை அதன் சோதனை அழுத்தத்திற்கு எப்போதும் சமமாக இருக்கும்.

உண்மை வாயுக்களுக்கு நிலையின்மையும், சோதனை அழுத்தமும் ஒன்றிற்கொன்று நேர்விகிதத்திலிருக்காது. அதன் f/p மாறிலியாக இருக்காது. இருப்பினும் இயல்பு வாயுக்களில், P மதிப்பு பூஜ்யத்தை நோக்கிச் செல்லும் போது f/p மதிப்பு 1

ஐ நோக்கிச் செல்கிறது. அதாவது, இயல்பு வாயுக்களின் செயற்பாடு குறிக்கோள் நிலை வாயுக்களின் செயற்பாடை நோக்கி நகர்கிறது. எனவே நிலையின்மையைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிக்கலாம்.

$$\begin{array}{c} \text{எல்லை} \\ P \longrightarrow 0, \quad f/p \rightarrow 1 \end{array}$$

இதிலிருந்து மிகக் குறைந்த அழுத்தத்தில், நிலையின்மை மதிப்பு ஏறத்தாழ அழுத்தத்திற்குச் சமம். அதிக அழுத்தத்தில் நிலையின்மை அழுத்தத்திலிருந்து வேறுபாடுகிறது என்பதும் தெளிவாகிறது.

ஒரு வாயுவின் நிலையின்மை மதிப்பைக் கண்டறிதல்

மாறா வெப்பநிலையில்,

$$dG = VdP \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{ஆனால் } dG = RTd\ln f \quad \dots\dots (2)$$

$$\therefore RTd\ln f = VdP \quad \dots\dots (3)$$

$$\left[\frac{d\ln f}{dP} \right]_T = \frac{V}{RT}$$

இங்கு V என்பது, T° வெப்பநிலையில் ஒரு மோல் வாயுவின் பருமன்.

குறிக்கோள் நிலை வாயுக்களுக்கு V மதிப்பு $\frac{RT}{P}$ ஆகும். இயல்பு வாயுக்கள், குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து பிறழ்தல் α மதிப்பு (departure from ideal behaviour)

$$\frac{RT}{P} - V \text{ ஆகும்.}$$

$$\text{அதாவது } \alpha = \frac{RT}{P} - V \quad \dots\dots(4)$$

சமன்பாடு (4) ஐ dP ஆல் பெருக்க

$$\alpha dP = RT \frac{dP}{P} - VdP \quad \dots\dots(5)$$

சமன்பாடு (3) மற்றும் (5) லிருந்து

$$\alpha dP = RT d \ln P - RT d \ln f$$

$$RT d \ln f = RT d \ln P - \alpha dP$$

$$d \ln f = d \ln P - \frac{\alpha dP}{RT} \quad \dots\dots(6)$$

சமன்பாடு (6) ஐ மாறா வெப்பநிலையில் கிட்டத்தட்ட
பூஜ்ய அழுத்தம் மற்றும் தரப்பட்ட ஒரு அழுத்தம் ஆகிய
எல்லைகளுக்கிடையே தொகையிட்டால்,

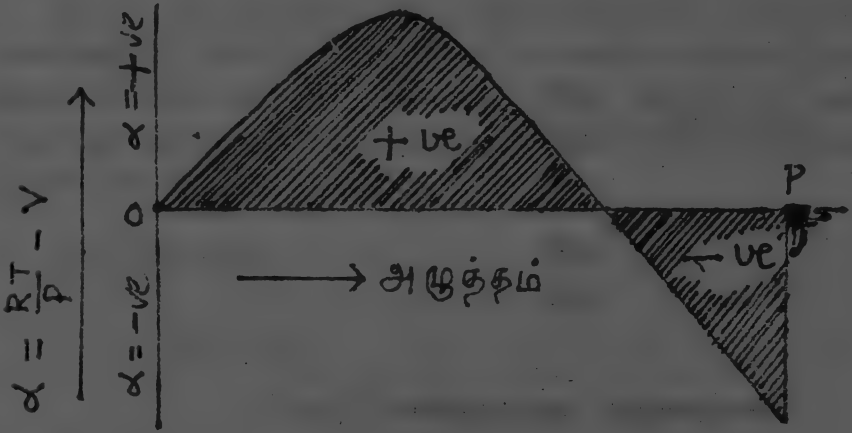
$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP \quad \dots\dots(7)$$

பல்வேறு அழுத்தங்களில் சமன்பாடு (4) ஐ பயன்படுத்தி
சோதனை மூலம் α மதிப்புக் கணக்கிடப்படுகிறது. α ன்
இம்மதிப்புகளை அவற்றிற்கிடான அழுத்தங்களுக்கு எதிராக
அமைத்து வரைபடம் வரையப்படுகிறது.

அழுத்தம் 0 விலிருந்து தரப்பட்ட அழுத்தம் P

ஆகியவற்றிற்கிடையே உள்ள பரப்பு $\int_0^P \alpha dP$ என்னும் தொகையீட்டு

மதிப்பைத் தருகிறது. இது வரைபடத்தில் நிழற்பகுதியாகக் காட்டப்பட்டுள்ளது. இம்மதிப்பை சமன்பாடு (7) ல் பதிலிட்டு வாயுவின் எந்த ஒரு தரப்பட்ட அழுத்தம் P யிலும் அதன் நிலையின்மை f ஐக் கணக்கிடலாம்.



α என்பது சீர்மை செயற்பாட்டிலிருந்து ஏற்பட்டுள்ள பிறழ்தலின் அல்லது விலக்கத்தின் ஒரு அளவீடு ஆகும். இது நேர்க்குறியோ அல்லது எதிர்க்குறி கொண்டிருக்கலாம். இவ்வாறாக, வரை படத்திலிருந்து பெறப்படும் பரப்பளவு நேர்க்குறியோ, எதிர்க்குறியோ கொண்டிருக்கும். எனவே α என்பது P ஐ விடக்குறைவாகவோ அதிகமாகவோ இருக்கலாம்

வரைபடத்தில் $\int_0^P \alpha dP$ ன் மதிப்பு குறைந்த அழுத்தத்தில் நேர்ச

குறியையும், மிக உயர்ந்த அழுத்தங்களில் எதிர்க்குறியையும் கொண்டுள்ளது. சமன்பாடு (7) ன் படி நிலையின்மை f , தாழ்ந்த அழுத்தங்களில் P ஐவிடக் குறைவாகவும், மிக உயர்ந்த அழுத்தங்களில் P ஐ விட அதிகமாகவும் இருக்கும்.

மிகக்குறைந்த அழுத்தத்தில் நிலையின்மை மதிப்பு

$$\int_0^f d \ln f = \int_0^P d \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP$$

$$\ln f = \ln P - \frac{\alpha P}{RT}$$

$$\ln \frac{f}{P} = - \frac{\alpha P}{RT}$$

மிகக்குறைந்த அழுத்தத்தில் $f/P \rightarrow 1$

$$\therefore \ln \frac{f}{P} = \frac{f}{P} - 1 \quad \left[\because \text{when } f/P \rightarrow 1 \right. \\ \left. \ln f/P = 0 = 1 - 1 \right]$$

$$\frac{f}{P} = 1 + \ln \frac{f}{P} = 1 - \frac{\alpha P}{RT}$$

$$\frac{f}{P} = \frac{PV}{RT}$$

$$\left[\alpha = \frac{RT}{P} - V \right]$$

$$\alpha P = RT - PV$$

$$\therefore f = \frac{P^2 V}{RT}$$

$$\frac{\alpha P}{RT} = 1 - \frac{PV}{RT}$$

இச்சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி மிகக்குறைந்த அழுத்தத்தில் நிலையின்மை மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

வினைவலிவும் வினைவலிவு எண்ணும் (Activity and Activity Co-efficient)

நிலையின்மை f , இயல்பு ஆற்றலோடு கீழ்க்கண்ட தொடர்புடையது.

$$G = RT \ln f + B$$

இங்கு B என்பது வெப்பநிலையையும், பொருளின் தன்மையையும் சார்ந்த மாறிலி. பொருளின் தனித்த இயல்பு ஆற்றலை அறிய முடியாதாகையால், B ன் மதிப்பையும் அறிய முடியாது. இதனால் நியம நிலைகளில் (Standard State) இயல்பு ஆற்றல் கணக்கீடுகள் நடத்தப்படுகின்றன.

நியமநிலையில்,

$$G^\circ = RT \ln f^\circ + B$$

$$G - G^\circ = RT \ln \frac{f}{f^\circ}$$

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{f}{f^\circ}$$

ஏதேனும் ஒரு நிலையிலுள்ள நிலையின்மைக்கும் நியமநிலையிலுள்ள நிலையின்மைக்கும் உள்ள விகிதம் வினைவலிவு (activity) எனப்படும். இது a என்ற குறியால் குறிக்கப்படும். $a = f / f^\circ$

$$\therefore G = G^\circ + RT \ln a$$

நியமநிலையில் $G = G^\circ$

எனவே $RT \ln a = 0$ அல்லது $a = 1$

நியம நிலையில் வினைவலிவு மதிப்பு 1 ஆக இருக்கும். ஏனைய நிலைகளில் a ன் மதிப்பு $G - G^\circ$ மதிப்பைச் சார்ந்திருக்கும் 1,2 இருவேறு நிலைகளுக்கு

$$\therefore \Delta G = G_2 - G_1 = G^\circ + RT \ln a_2 - (G^\circ + RT \ln a_1)$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_2}{a_1}$$

இதனை $\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$ என்ற சீர்மை வாயுவின் கட்டில்லா

ஆற்றல் மாற்றத்திற்கான சமன்பாட்டுடன் ஒப்பிடலாம். எனவே வினைவலிவு என்பது அழுத்தத்தின் இணைப்பண்பாகும்.

வாயுக்களின் வினைவலிவு எண்

சீர்மை வாயுக்களுக்கு $f = p$. எனவே, $f/p = 1$ சீர்மை பிறழ் வாயுக்களுக்கு $f \neq p$ எனவே விகிதம் வேறுபடும். அழுத்தம் குறையும்போது வாயு சீர்மை நிலையை அணுகுகிறது.

எல்லை

$$P \longrightarrow 0, f/P \rightarrow 0$$

f/p விகிதம் வினைவலிவு எண் (activity co-efficient) ஆகும். இது γ என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படும். இதன் மதிப்பு வாயுவானது சீர்மைத்தன்மையிலிருந்து பிறழும் தன்மையைக் குறிக்கிறது. ஒன்றிலிருந்து எவ்வளவு தூரம் விலகுகிறதோ, அந்த அளவிற்கு வாயு சீர்மை நிலையிலிருந்து பிறழ்கிறது.

ஒரு கரைசலின் வினைவலிவும் வினைவலிவு எண்ணும்

ஒரு கரைசலின் வினைவலிவு அதன் அடர்வுடன் நேர்விகிதத்திலிருக்கும்.

$$a \propto C \text{ or } a = \gamma C$$

இங்கு a - வினைவலிவு, C - கரைசலின் அடர்வு, γ - வினைவலிவு எண்

மின்பகுளிக் கரைசலில், அயனிகளுக்கிடைப்பட்ட ஈர்ப்பு விசை சாரணமாக வினைவலிவு அடர்விலிருந்து மாறுபடும். கரைசல் சீர்மைக் கரைசலாக, அதாவது, ரௌல்ட் விதிப்படி செயல்படக் கூடியதாக இருப்பின் $a = C$ ஆக இருக்கும். அதாவது $a / C = 1$. அதாவது, γ மதிப்பு 1 ஆக இருக்கும். சீர்மை நிலையிலிருந்து விலகும் கரைசல்களுக்கு மதிப்பு a / C , அதாவது γ மதிப்பு ஒன்றிலிருந்து விலகிக் காணப்படும்.

லீ சாட்டிலியர் தத்துவத்தை வெப்ப இயக்கவியலிலிருந்து கீழ்க்கண்டவாறு வருவிக்கலாம்



என்ற வேதிவினையை எடுத்துக் கொள்வோம். இவ்வினையின் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம் ΔG என்பது வெப்பநிலை, அழுத்தம், வினைநிகழும் அளவு (extent of reaction) ஆகியவற்றைச் சார்ந்திருக்கும்.

$$\Delta G = f(P, T, \epsilon)$$

ΔG நிலை சார்ந்த பண்பாகையால், P, T, ϵ ஆகியவற்றுடன் ΔG ஐ வகைப்படுத்த,

$$d(\Delta G) = \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial P} \right)_{T, \epsilon} dP + \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_{P, \epsilon} dT + \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial \epsilon} \right)_{T, P} d\epsilon$$

$$\text{ஆனால் } \Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon} \right)_{P, T} = G'$$

எனவே சமன்பாடு (1) ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$d(\Delta G) = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon} \right)_{P, T} \right]_{T, \epsilon} dP + \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon} \right)_{P, T} \right]_{P, \epsilon} dT + \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon} \right)_{P, T} \right]_{P, T} d\epsilon$$

கணித முறைப்படி நிலைசார்ந்த பண்பான $d(\Delta G)$ ஐ கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$d(\Delta G) = \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \epsilon} \right]_{P, T} dP + \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \epsilon} \right]_{P, T} dT + \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} \right)_{T, P} d\epsilon$$

$$\text{ஆனால் } \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \text{ மற்றும் } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

$$\therefore d(\Delta G) = \left(\frac{\partial V}{\partial \epsilon} \right)_{T,P} dP - \left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon} \right)_{T,P} dT + G'' d\epsilon \dots (2)$$

வினை முன்னேற்ற மாறி (Progress Variable) உடன்
என்ட்ரோபி மாற்ற வீதம், $\left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon} \right)_{T,P} = \Delta S$

வினை முன்னேற்ற மாறி உடன் வினை நிகழும்
போது ஏற்படும் பரும மாறுதல் விகிதம் $\left(\frac{\partial V}{\partial \epsilon} \right)_{T,P} = \Delta V$

சமன்பாடு (2) ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\therefore d(\Delta G) = \Delta V dP - \Delta S dT + G'' d\epsilon \dots (3)$$

வினை சமநிலையிலிருந்தால் $d(\Delta G) = 0$

எனவே சமன்பாடு (3),

$$\Delta V dP - \Delta S dT + G'' d\epsilon = 0 \text{ எனமாறும்}$$

$$\Delta V dP - \frac{\Delta H}{T} dT + G'' d\epsilon = 0 \dots (4)$$

1. அழுத்தம் மாறா நிலையில் வெப்பநிலை மாற்றத்தால் ஏற்படும் விளைவு

மாறா அழுத்தத்தில் சமன்பாடு (4) ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$-\frac{\Delta H}{T} dT + G'' d\varepsilon = 0$$

$$\text{அல்லது } \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{TG''} \quad \dots (5)$$

i) வெப்பம் உமிழ் வினைக்கு $\Delta H = -ve$

அதாவது $H_R > H_P$ மேலும் G'' , நிலைசார்ந்த பண்பாக இருப்பதால் நேர்க்குறி பெற்றிருக்கும்.

$\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} = +ve$ எனவே $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P$ ன் குறி ΔH ன் குறியைப் பொறுத்திருக்கும்.

வெப்பம் உமிழ் வினைக்கு $\Delta H = -ve$ எனவே

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P = -ve$$

அதாவது வெப்பநிலை அதிகரிக்கும் போது வினை நிகழும் அளவு குறைகிறது. அதாவது வினை அதிக எஸ்தால்பி உள்ள திசையை நோக்கி நகரும். அதாவது சமநிலை பின்னோக்கி நகரும். எனவே விளைபொருளின் வினைச்சல் குறையும்.

வெப்பநிலையைக் குறைக்கும்போது $d\varepsilon$ மதிப்பு அதிகரித்தால் தான் $d\varepsilon / dT = -ve$ ஆக இருக்கம். எனவே சமநிலை, குறைவான என்தால்பி திசையை நோக்கி நகர்கிறது அதாவது சமநிலை முன்னோக்கி நகர்கிறது.

வெப்பம் கொள்வினைக்கு $\Delta H = +ve$

ie, $H_P > H_R$ எனவே $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P = +ve$ அதாவது

வெப்பநிலையை அதிகரிக்கும்போது வினைத்திறன் அதிகரிக்கிறது. சமநிலை அதிக என்தால்பி திசையை நோக்கி நகர்கிறது அதாவது, சமநிலை முன்னோக்கி நகர்கிறது.

வெப்பநிலையைக் குறைக்கும் போது, $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = +ve$

ஆக இருப்பதால் வினைத்திறன் குறைகிறது. சமநிலை குறைவான என்தால்பி திசையை நோக்கி நகர்கிறது. அதாவது சமநிலை பின்னோக்கி நகர்கிறது.

மாறா வெப்பநிலையில் அழுத்தத்தின் விளைவு

மாறா வெப்பநிலையில் சமன்பாடு (4) ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\Delta V dP = -G'' d\varepsilon$$

அல்லது $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V}{G''}$

G'' ன் நேர்க்குறி. எனவே $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P} \right)_T$ ன் குறி ΔV ஐச் சார்ந்திருக்கும்.

i) $V_P = V_R$; $\therefore \Delta V = 0$ எனவே மாறா வெப்பநிலையில் வினைநிகழும் அளவு அழுத்தத்தைப் பொறுத்து மாறாது.

$$\text{ii) } V_P > V_R ; \therefore \Delta V = +ve \therefore \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P} \right)_T = -ve$$

எனவே அழுத்தம் அதிகரித்தால் வினை நிகழும் அளவு குறைகிறது. அதாவது சமநிலை பின்னோக்கி நகர்கிறது.

அழுத்தம் குறைந்தால் வினை நிகழும் அளவு அதிகரிக்கிறது. எனவே சமநிலை முன்னோக்கி நகர்கிறது.

$$\text{iii) } V_R > V_P \therefore \Delta V = -ve \text{ எனவே } \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P} \right)_T = +ve$$

அழுத்தம் அதிகரித்தால் வினை நிகழும் அளவு அதிகரிக்கிறது. அதாவது சமநிலை முன்னோக்கிச் செல்கிறது. அழுத்தம் குறைந்தால் வினைத்திறன் குறைகிறது. அதாவது சமநிலை பின்னோக்கிச் செல்கிறது.

எனவே அழுத்தம் அதிகரிப்பு சமநிலையை குறைந்த பருமனுள்ள திசையை நோக்கியும், அழுத்தக் குறைப்பு சமநிலையை அதிகப் பருமனுள்ள திசையை நோக்கியும் நகர்த்துகிறது.

மேற்கூறிய வெப்ப இயக்கவியல் சமன்பாட்டிலிருந்து, லீசாட்டிலியர் தத்துவத்தை விளக்க முடிகிறது.

வெப்ப இயக்கவியலின் முன்றாம் விதி

ரிச்சர்ட்ஸ் மின்வேதிக் கலன்களில் நிகழும் வேதி மாற்றங்களை ஆராய்ந்ததன் பலனாக, ஒரு வினையின் வெப்பநிலை குறையும்போது ΔG , ΔH மதிப்புகளுக்கிடையே உள்ள வேறுபாடு குறைவதையும், தனிச்சூழி வெப்பநிலையில் இவை ஒன்றிற்கொன்று சமமாக இருப்பதையும் கண்டறிந்தார்.

கிப்ஸ் - ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின்படி,

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P \quad \text{ஆகும்.}$$

எனவே,

$$\begin{array}{l} \text{எல்லை} \\ T \rightarrow 0 \end{array} \quad \Delta G = \Delta H.$$

$$\begin{array}{l} \text{எல்லை} \\ \text{அதாவது } T \rightarrow 0 \end{array} \quad T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P = 0$$

இந்த முடிவை ஒட்டி நெர்ன்ஸ்ட் வெப்பத்தேற்றம் அமைக்கப்பட்டது. தேற்றம் வருமாறு :

“தனி சூழி வெப்பநிலையை நோக்கி வெப்பநிலை குறையும்போது

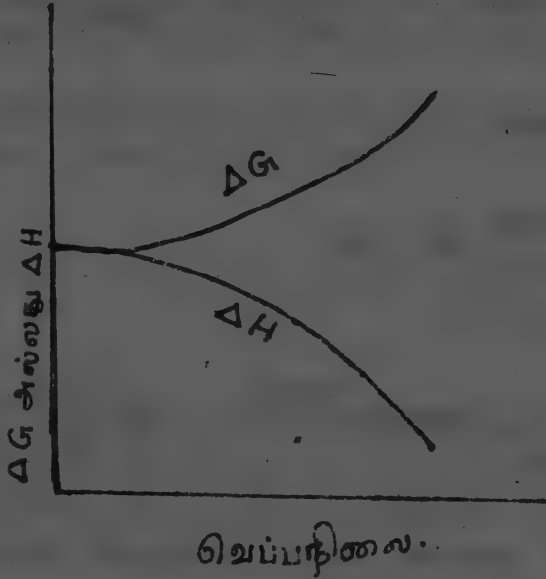
$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P$ மதிப்பும் பூஜ்யத்தை நோக்கிக் குறைகிறது. தனிசூழி

வெப்பநிலையில் பூஜ்யமாகிறது.”

தேற்றத்தின்படி, வெப்பநிலையானது தனிசூழி வெப்பநிலையை நோக்கிக் குறையும்போது, ΔG , ΔH ஆகிய இரண்டின் மதிப்பும் ஒன்றையொன்று அணுகும். இது வரைபடத்தின் மூலம் அறியப்படுகிறது.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right) = 0$$



இவை இரண்டும் நெர்ன்ஸ்ட் வெப்பத்தேற்றத்தின் கணித வடிவங்களாகும்.

வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதிப்படி,

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P = -\Delta S$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P$$

ΔS - ஒரு வினையின் என்ட்ரோபி மாற்றம்

ΔC_P - வினை பொருட்கள் மற்றும் வினைபடு பொருட்களின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களின் வேறுபாடு.

எல்லை

$$\therefore T \rightarrow 0 \quad \Delta S = 0$$

எல்லை

அதாவது $T \rightarrow 0 \quad S_2 = S_1$

எல்லை

$$T \rightarrow 0, \quad \Delta C_P = 0$$

அதாவது தனி தூன்ய வெப்பநிலையில் தூய, ஒழுங்கான படிக்கவடிவம் கொண்ட திண்ம வினைபொருட்கள், வினைபடு பொருட்களின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களின் மதிப்புகள் ஒத்ததாக இருத்தல் வேண்டும். அது போலவே தனிதூன்ய வெப்பநிலையில் தூய திண்ம நிலையிலுள்ள வினைபொருட்கள், வினைபடுபொருட்களின் தனி என்ட்ரோபி மதிப்புகள் ஒத்ததாக இருத்தல் வேண்டும். இதனடிப்படையில் பிளாங்க் கீழ்க்கண்ட கூற்றினை வெளியிட்டார்.

தனிகூழி வெப்பநிலையில் ஒரு தூய திண்மம் அல்லது நீர்மத்தின் தனி என்ட்ரோபி மதிப்பு பூஜ்யமாகும்.

எல்லை

எனவே $T \rightarrow 0, \quad S = 0$

இந்தக் கூற்று திண்மங்களுக்குப் பொருந்துவதாக இருப்பினும் நீர்மங்களுக்கு எப்பொழுதும் பொருந்துவதாக இல்லை.

பிளாங்கின் இந்தக்கூற்றே வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றாம் விதிக்கு வித்திட்டது.

வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றாம் விதி

தனி தூன்ய வெப்பநிலையில் எல்லாப் பொருட்களின் என்ட்ரோபி மதிப்பும் பூஜ்யமாகக் குறையலாம். எனினும் மிகத்தூய, ஒழுங்கான படிகவடிவத் திண்மங்களின் என்ட்ரோபி மதிப்பு பூஜ்யமாக உள்ளது.

திடப்பொருளின் ஒவ்வொரு கூறும் (அணு, மூலக்கூறு அல்லது அயனி) குறைந்தபட்ச ஆற்றலுடன் அணுக்கோவையின் இணை அமைப்பில் இடம் பெற்றுள்ளது. தனிகூழி வெப்பநிலையில் இவற்றின் ஆற்றல் மிகக் குறைவாக உள்ளதால், இவை மிக ஒழுங்கான தன்மையில் அமைக்கப்பட்டுள்ளன. அதாவது ஒழுங்கற்ற தன்மையின் மதிப்பு பூஜ்யமாகும். எனவே இதன் தனி என்ட்ரோபி மதிப்பு பூஜ்யமாகும். இந்த விதி ஏனைய விதிகளைப் போல புதிய கருத்துக்களைத் தோற்றுவிக்கவில்லை. தூய, ஒழுங்கான படிகங்களுக்கான என்ட்ரோபி மதிப்பை மட்டும் வரையறுக்கின்றது. இந்த விதி மூலம் திண்ம, திரவ வாயுப் பொருட்களுக்கு எந்த வெப்பநிலையில் வேண்டுமானாலும் தனி என்ட்ரோபி மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

திண்ம, நீர்ம, வாயுக்களின் தனி என்ட்ரோபி மதிப்புகளைக் கண்டறிதல்

ஒரு பொருளின் ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் மிகச் சிறிதளவு மாற்றத்தை ஏற்படுத்தும் போது, என்ட்ரோபியில் ஏற்படும்

மாறுதல்,
$$dS = \frac{dQ}{T}$$
 என நமக்குத் தெரியும்.

மாறா அழுத்தத்தில் மாற்றம் நிகழுமானால்,

$$(dS)_P = \frac{(\partial Q)_P}{T} \quad \dots\dots (1)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P \times \frac{1}{T} \quad \dots\dots (2)$$

$$= C_P \times \frac{1}{T} \quad \left[\because \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = C_P \right]$$

$$\text{அல்லது } dS = C_P \frac{dT}{T} \quad \dots\dots (3)$$

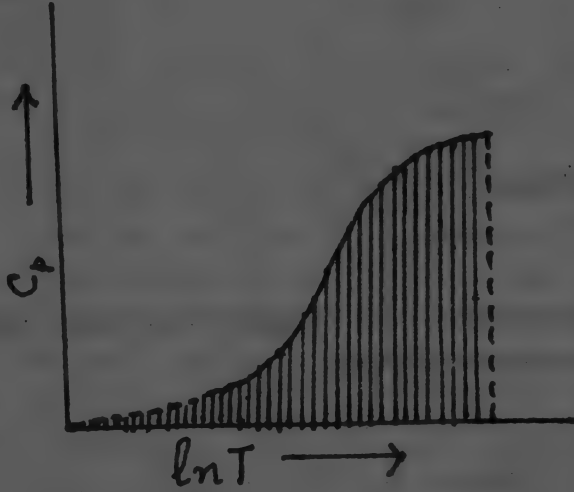
தூய படிகப் பொருட்களுக்கு வெப்பநிலை சுழியாகும்போது S மதிப்பும் சுழியாகின்றது.

$$\therefore \int_{S=0}^{S=S} dS = \int_{T=0}^{T=T} C_P \frac{dT}{T}$$

$$S_T = \int_0^T C_P d \ln T \quad \dots\dots (4)$$

இங்கு S_T என்பது T வெப்பநிலையில் தூய படிகத்தின் தனி என்ட்ரோபி ஆகும். இதன் மதிப்பைக் கண்டறிய, மாறா அழுத்தத்தில், தனிசுழி வெப்பநிலையிலிருந்து வெப்பநிலை T

வரை C_p மதிப்பைக் கண்டறிய வேண்டும். ஆனால் அநேகத் திண்மங்களுக்கு மாறா அழுத்தத்தில் C_p மதிப்பு தனிசுழி வெப்பநிலை வரை கண்டறிய முடியாது. வெப்ப ஏற்புத் திறனைக் கண்டறிய முடியும் குறைந்தபட்ச வெப்பநிலை 10°K க்கும் 15°K க்கும் இடைப்பட்டதாகும். எனவே இயன்றவரை மிகக்குறைந்த வெப்பநிலை வரை C_p மதிப்பை அளந்து, இம்மதிப்பை $\ln T$ க்கு எதிராக வரைபடம் வரைய வேண்டும். வரைகோட்டை 0°K வரை நீட்டித்துக் கிடைக்கும் வளைகோட்டிற்குக் கீழுள்ள பரப்பு, அவ்வெப்பநிலையில் அப்பொருளின் தனி என்ட்ரோபிக்குச் சமமாகும்.



சமன்பாடு 4 ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$S_T = \int_0^{T^*} C_p \frac{dT}{T} + \int_{T^*}^T C_p \frac{dT}{T} \dots (5)$$

இங்கு $10 < T^* < 15^\circ\text{K}$

சமன்பாடு 5 ன் முதல் தொகை மதிப்பை வெப்ப ஏற்புத்திறன் களுக்கான டிபை கொள்கை மூலம் கண்டறியலாம். இதன்படி மிகக்குறைந்த வெப்பநிலையில் [$0^\circ < T^* < 15^\circ \text{K}$],

$$C_P \approx C_V \approx aT^3 \quad \dots\dots (6)$$

சமன்பாடு 6 டிபை T^3 விதி எனப்படுகிறது.

$$\begin{aligned} \therefore S_T &= \int_0^{T^*} aT^3 \frac{dT}{T} + \int_{T^*}^T C_P \frac{dT}{T} \\ &= \frac{1}{3} a(T^*)^3 + \int_{T^*}^T C_P \frac{dT}{T} \quad \dots\dots (7) \end{aligned}$$

சமன்பாடு (7) லுள்ள இரண்டாவது தொடர் மதிப்பு சோதனை மூலம் கண்டறியப்படுகிறது.

மூன்றாம் விதியைப்பயன்படுத்தி, திண்ம, திரவ, வாயுப் பொருட்களுக்கு எந்த வெப்பநிலையில் வேண்டுமானாலும் தனி என்ட்ரோபியைக் கணக்கிட முடியும். பொருட்கள் ஒழுங்கான படிக வடிவிலிருக்கும் போதுதான் அவற்றின் தனி என்ட்ரோபி பூஜ்யமாகும். எனவே திரவ, வாயுப் பொருட்களின் தனி என்ட்ரோபியைக் கணக்கிட அவற்றின் தூய படிக நிலையிலிருந்தே என்ட்ரோபி அளக்கப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு

ஒரு வாயுப் பொருளின் தனி என்ட்ரோபியைக் கண்டறிய வேண்டுமென்றால் கீழ்க்கண்ட படிகளைக் கையாள வேண்டும். கணக்கீடு செய்யும் போது திண்மம் இரண்டு புற

வேற்றுருவங்களைப் பெற்றிருப்பதாகக் கொள்வோம்.

- 1) தூய படிகப் பொருளை 0°K லிருந்து $T^*\text{K}$ வரை [இங்கு $0 < T^* < 15^\circ\text{K}$] வெப்பநிலையை உயர்த்தும் போது என்ட்ரோபி மாற்றம் டிபை கொள்கைப்படி,

$$\Delta S_1 = \int_0^{T^*} C_p \frac{dT}{T} = \frac{1}{3} a(T^*)^3$$

- 2) படிகப் பொருளை $T^*\text{K}$ லிருந்து மற்றொரு புறவேற்றுருவமாக மாறும் வெப்பநிலையான T_{Tr} வரை துடுபடுத்தும்போது ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றம்.

$$\Delta S_2 = \int_{T^*}^{T_{Tr}} C_{p(S)\alpha} d \ln T$$

இங்கு. $C_{p(S)\alpha}$ புறவேற்றுருவமான ' α ' - ன் வெப்ப ஏற்புத்திறன் ΔS_2 மதிப்பு வரைபடமுறை மூலம் பெறப்படுகிறது.

- 3) திண்மம், α வடிவத்திலிருந்து β வடிவமாக T_{Tr} வெப்பநிலையில் ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றம் கணக்கிடப்படுகிறது.

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta H_{Tr}}{T_{Tr}}$$

இங்கு ΔH_{Tr} என்பது நிலைமை மாற்றத்தின் போது ஏற்படும் என்தால்பி மாற்றம்.

- 4) திண்ம β வடிவத்தை அதன் உருகுநிலையான T_f வரை துடுபடுத்தும்போது ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றம்

$$\Delta S_4 = \int_{T_{Tr}}^{T_f} C_{P(S)\beta} d \ln T$$

இங்கு $C_{P(S)\beta}$ என்பது β வடிவத்தின் வெப்ப ஏற்புத்திறன். ΔS_4 மதிப்பு முன்கூறியபடி வரைபடம் வரைந்து கணக்கிடப்படுகிறது.

- 5) β வடிவத்திண்மத்தை அதன் T_f உருகுநிலையில் நீர்மமாக மாற்றும் கட்ட மாற்றத்தின் போது ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றம்,

$$\Delta S_5 = \frac{\Delta H_f}{T_f}$$

இங்கு ΔH_f மோலார் உருகுதல் என்்தால்பியாகும்.

- 6) நீர்மத்தை அதன் உருகுநிலையிலிருந்து கொதிநிலைக்கு துடுபடுத்தும்போது ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றம் வருமாறு :

$$\Delta S_6 = \int_{T_f}^{T_b} C_{P(l)} d \ln T$$

இங்கு $C_{P(l)}$ என்பது நீர்மத்தின் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன். முன்போலவே வரைபட முறை மூலம் ΔS_6 மதிப்புக் கண்டறியப்படுகிறது.

7) திரவத்தை அதன் கொதிநிலையான T_b ல் வாயுவாக மாற்றும் நிலைமை மாற்றத்தின் போது ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றம், வருமாறு :

$$\Delta S_7 = \frac{\Delta H_v}{T_b}$$

இங்கு ΔH_v மோலார் ஆவியாதல் என்தால்பியாகும்.

8) வாயுவின் வெப்பநிலையை T_b யிலிருந்து $T^\circ K$ ஆக மாற்றும்போது ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றம் வருமாறு :

$$\Delta S_8 = \int_{T_b}^{T^\circ K} C_{P(g)} d \ln T$$

இங்கு $C_{P(g)}$ என்பது வாயுவின் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன். ΔS_8 மதிப்பு வரைபடமுறை மூலம் கண்டறியப்படுகிறது.

இம்மதிப்புகளிலிருந்து, $298^\circ K$ ல் ஒரு வாயுவின் தனி என்ட்ரோபி மதிப்பு பின்வருமாறு கணக்கிடப்படுகிறது.

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7 + \Delta S_8$$

மூன்றாம் விதியைச் சோதனை மூலம் நிரூபித்தல்

இரு வேறு புறவேற்றுருவங்களில் இருக்கும் படிக்கங்களின் வெப்ப ஏற்புத்திறன், என்தால்பி மதிப்புகளைப் பயன்படுத்தி மூன்றாம் விதியை மெய்ப்பிக்கலாம்.

α வடிவத்திலிருந்து, β வடிவமாக மீள் செயல்முறையில் மாறும் மாற்றத்திற்கு என்ட்ரோபியில் ஏற்படும் மாற்றத்தை கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\Delta S = S_{\beta} - S_{\alpha} = \frac{\Delta H_{Tr}}{T_{Tr}} \quad \dots (1)$$

இங்கு ΔH_{Tr} என்ற கட்ட மாற்றத்தின் போது ஏற்படும் என்தால்பி மாற்றத்தைச் சோதனை மூலம் கண்டறிய முடியும்.

சமன்பாடு (1) ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{O(\beta)} + \int_0^{T_{Tr}} C_{P(s)\beta} \frac{dT}{T} - S_{O(\alpha)} - \int_0^{T_{Tr}} C_{P(s)\alpha} \frac{dT}{T} \quad \dots (2) \\ &= \frac{\Delta H_{Tr}}{T_{Tr}} \end{aligned}$$

சோதனை மூலம்,

$$\int_0^{T_{Tr}} C_P \frac{dT}{T} - \int_0^{T_{Tr}} C_{P(s)} \frac{dT}{T} = \frac{\Delta H_{Tr}}{T_{Tr}}$$

என நிரூபித்தால் $S_{O(\beta)} = S_{O(\alpha)}$ என நிரூபிணம் ஆகிறது அதாவது ($^{\circ}\text{K}$ ல் இரண்டு புறவேற்றுருவங்களும் ஒத்த தன் என்ட்ரோபி மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும் என அறியலாம்.

S, P, Sn போன்ற புறவேற்றுமைப் பண்பினைப் பெற்ற திண்மங்களை ஆராய்ந்த போது இது நிரூபிக்கப்பட்டது. எடுத்துக்காட்டாக P - ற்குக் கிடைத்த புள்ளி விபரங்கள் வருமாறு :

$$\Delta S_{Tr} = \frac{\Delta H_{Tr}}{T_r} = 15.73 \text{ J.K.}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

சமன்பாடு (2)லுள்ள, தொகைப்படுத்தப்பட்ட இரண்டு தொடர்களின் வேறுபாடு வருமாறு :

$$\int_0^{T_r} C_{P(s)\beta} \frac{dT}{T} - \int_0^{T_r} C_{P(s)\alpha} \frac{dT}{T} = 15.69 \text{ J.K.}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

இரண்டு மதிப்புகளும் ஏறத்தாழச் சமமாக இருப்பது 3 ம் விதியின் நம்பகத்தன்மையை நிரூபிக்கின்றது.

மூன்றாம் விதியின் விதிவிலக்குகள்

பொருட்களின் தனி என்ட்ரோபி மதிப்புகளை வெப்ப இயக்கவியல் மூன்றாம் விதியின் அடிப்படையில் கணக்கிட முடியும். இம்மதிப்புகள் புள்ளியியலுக்குரிய (Statistical mechanics) எந்திரவியல் அடிப்படையில் கணக்கிடப்பட்ட தனி என்ட்ரோபி மதிப்புகளை ஒத்திருக்கின்றன.

ஆனால் சில குறிப்பிட்ட பொருட்களில் மேல கூறப்பட்ட இரு முறைகளிலும் கணக்கிடப்பட்ட என்ட்ரோபி மதிப்புகள்

வேறுபடுகின்றன. கீழ்க்கண்ட அட்டவணை இதனை விளக்குகின்றது.

பொருள்	கொதிநிலை (°K)	என்ட்ரோபி மதிப்பு (J.K. ⁻¹ .mol ⁻¹)	
		நிறநிரல்அளவீட்டு முறை	கலோரி மெட்ரிக்குறை
O ₂	90.13	170.0	170.0
N ₂	77.4	153.2	153.6
HCl	188.2	173.2	172.6
Cl ₂	238.6	215.4	215.6
CH ₄	111.5	152.9	152.7
CO ₂	194.7	198.8	198.9
NH ₃	239.7	184.4	184.5
CO	83.0	160.1	155.5
NO	121.4	182.8	179.8
N ₂ O	184.6	202.7	198.0
CH ₃ D	99.7	165.0	153.5
H ₂ O	298.15	188.5	185.3
D ₂ O	298.15	194.7	191.8
H ₂	268.15	130.5	124.1
D ₂	298.15	144.7	141.6

அட்டவணையில், கணக்கிடப்பட்ட நிறநிரல் அளவீட்டு மதிப்புகளும், கலோரி மெட்ரிக் அளவீட்டு மதிப்புகளும் முதல் 7 சேர்மங்களுக்கு ஏறத்தாழச் சமமாக உள்ளன. ஆனால் CO, NO, N₂O, H₂O, D₂O, H₂, D₂ போன்றவற்றிற்கு நிறநிரல் அளவீட்டு மதிப்புகள், கலோரி மெட்ரி அளவீட்டு மதிப்புகளை விட அதிகமாக உள்ளன. எனவே மேற்கண்ட பொருட்கள் திண்மநிலையில் 0°K லிருக்கும் போது அவற்றின் என்ட்ரோபி மதிப்புகள் பூஜ்யமல்ல என்பது அறியப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு

1. CO

CO மிகச் சிறிதளவு மின் இருமுனையீயைப் பெற்றுக் காணப்படுகிறது. எனவே படிகக் கூட்டில் இருவேறு விதமான ஆற்றுப்படுத்துதல் நிகழ வாய்ப்பு ஏற்படுகிறது. அதாவது CO - CO என ஒரே திசையிலும், O - C - CO என எதிர்திசையிலும் ஆற்றுப்படுத்தப்படலாம். இந்த இரண்டு வித ஆற்றுப்படுத்தப்பட்ட அமைப்புகளின் ஆற்றல் வேறுபாடு மிகச் சிறிதளவே ஆகும். மிகக்குறைந்த வெப்பநிலையில் மூலக்கூறின் சுழற்சி தடைப்பட்டால், அவை தம்மை ஒரே விதத்தில் திரும்ப ஆற்றுப்படுத்திக் கொள்ளத் தேவையான ஆற்றல் கிடைக்காது. எனவே 0°K ல் ஒழுங்கற்ற தன்மை ஏற்படுகிறது. இங்கு நிகழ்தகவின் அடிப்படையில் என்ட்ரோபி யினைக் கணக்கிடலாம்.

$$S = k \ln W$$

W - நிகழ்தகவு

k - போல்ட்ஸ்மான் மாறிலி

N மூலக்கூறுகளுக்கு W மதிப்பு 2^N ஆகும். எனவே 0°K ல் என்ட்ரோபி மதிப்பு வருமாறு :

$$\therefore S = k \ln 2^N = R \ln 2$$

$$= 5.76 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

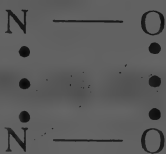
இம்மதிப்பு 3 ம் விதியின் மூலம் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பிற்கும், நிறநிரல் அளவீட்டு மதிப்பிற்குமுள்ள வேறுபாட்டுடன் ஒத்துப்போகிறது.

2. N_2O

N_2O மூலக்கூறுகள், படிக்கக் கூட்டில் $\text{NNO} - \text{NNO}$ எனவும், $\text{ONN} - \text{NNO}$ எனவும் இரு வேறுவிதமாக ஆற்றுப்படுத்தப்பட்டிருக்கின்றன. எனவே மேற்கண்ட விளக்கம் இம் மூலக்கூறிற்கும் பொருந்தும்.

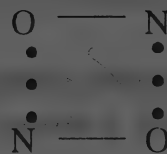
3. NO

திண்ம நிலையில் NO , இருபடிச் சேர்மமாக உள்ளது. N_2O_2 , இருவேறு ஐசோமெரிக் வடிவங்களில் காணப்படுகின்றது.



I

மற்றும்



II

இரண்டு வடிவங்களும் வெவ்வேறு ஆற்றலைப் பெற்றுள்ளன. 'N' மூலக்கூறுகள் NO இருந்தால் 2^N நுண் நிலைகள் (Micro States) உள்ளன. 'N' மூலக்கூறுகள் $\text{NO}, \frac{N}{2}, \text{N}_2\text{O}_2$ மூலக்கூறுகளுக்குச் சமமாவதால் $2^{N/2}$ நுண் நிலைகளிருக்கும்.

ஃ 0°K ல் என்ட்ரோபி மதிப்பு, வருமாறு :

$$S = k \ln 2^{N/2} = \frac{Nk}{2} \ln 2 = \frac{R}{2} \ln 2$$

$$= 2.88 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

அட்டவணையில் கண்ட வேறுபாடும் இம்மதிப்புக்கு ஏறத்தாழச் சமமாக உள்ளது.

4. CH_3D

படிக CH_3D க்கு 4 விதமான ஆற்றுப்படுத்துதல் நிகழ்வதால்,

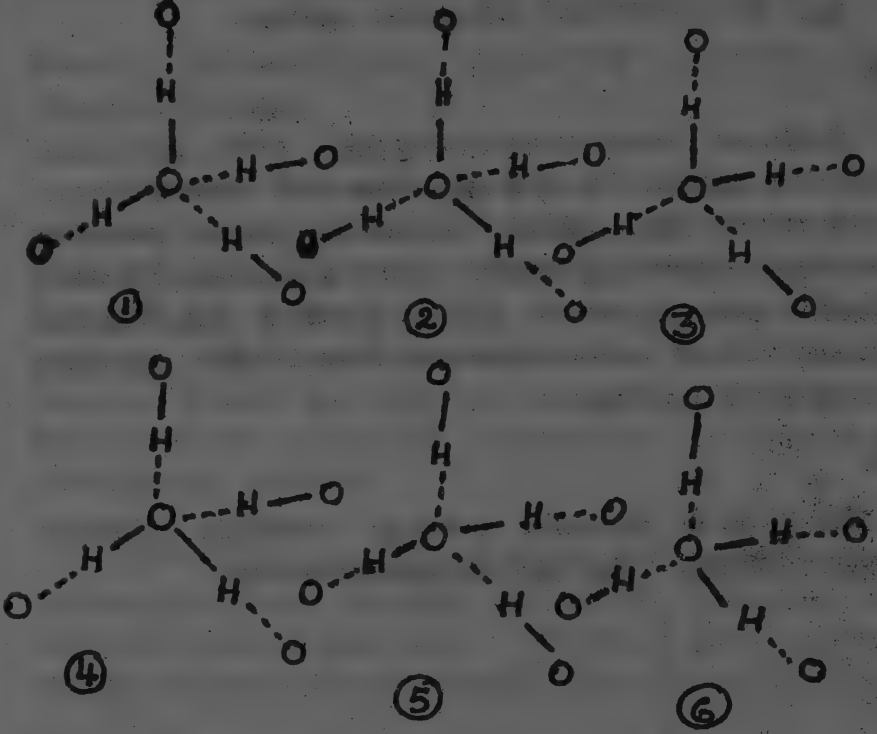
$$S = k \ln 4^N = R \ln 4$$

$$= 11.7 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

அட்டவணையில் காணப்படும் வேறுபாடு இம்மதிப்புக்கு ஏறத்தாழச் சமமாக உள்ளது.

5. H₂O

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் காரணமாக நீர் மூலக்கூறுகள் 6 விதமாக ஆற்றுப்படுத்தப் படுகின்றன. அவை வருமாறு :



எனினும் ஓரமைப்பில் (எ.கா படம் 1) குறிப்பிட்ட ஆக்ஸிஜன் அணுவடன் இணைந்த ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவைக் கண்டறிவதற்கான நிகழ்தகவு $\frac{1}{4}$ ஆகும். எனவே ஒரு மூலக்கூறுக்கு (6 அமைப்புகளில் காணப்படுவதால்)

$$\times \frac{1}{4} \text{ அதாவது } \frac{3}{2} \text{ நுண் நிலைகள் உள்ளன.}$$

$$\therefore S = k \ln \left(\frac{3}{2} \right)^N = R \ln \frac{3}{2}$$

$$= 3.37 \text{ J.K.}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

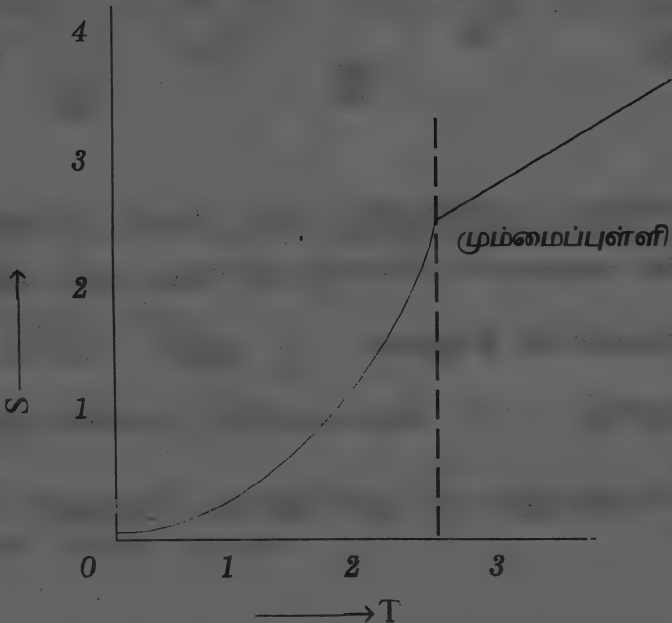
இது அட்டவணையில் நிரூபணம் ஆகிறது.

6. H₂

நிறநிரல் வாய்ப்பாட்டிலிருந்து கண்டறியப்பட்ட என்ட்ரோபி மதிப்பு, 3 ம் விதி அடிப்படையில் கணக்கிடப்பட்ட என்ட்ரோபியை விட அதிகம். ஏனெனில் திண்ம நிலையில் உள்ள ஹைட்ரஜனில் ஆர்த்தோ - பாரா வடிவங்கள் 3:1 என்ற விகிதத்தில் அமைந்துள்ளன. 0°K ல் இரண்டு வடிவங்களின் கலப்பு என்ட்ரோபி காரணமாக என்ட்ரோபி மதிப்பு பூஜ்யத்தை விட அதிகமாக உள்ளது.

7. He

He, 0°K ல் நீர்மமாக உள்ளது. எனினும் மூன்றாம் விதிக்குட்படுகிறது. இது ஒரு தனித்தன்மையாகும்.



வெவ்வேறு அழுத்தங்களில் ஹீலியத்தின் திண்ம - நீர்ம சமநிலையை ஆராயும் போது, வெப்பநிலை 2°K ஆகக் குறையும் போது எதிர்பாராத திருப்பம் ஏற்படுகிறது. வெப்பநிலை 2.2°K ஆகக் குறையும் போது ஹீலிய நீர்மத்தின் பண்பு மாறுபாட்டின் (Metamorphosis) காரணமாக இம்மாற்றம் நிகழ்கிறது.

வெப்ப இயக்கவியலின் பூஜ்யவிதி (Zeroth Law of Thermodynamics)

C என்ற பொருள் A என்ற பொருளுடன் வெப்பச் சமநிலையிலிருப்பதாகக் கொள்வோம். இது போல் B என்ற பொருளும் A யுடன் வெப்பச்சமநிலையில் உள்ளதாக இருப்பின் A யும் B யும் ஒன்றுடன் ஒன்று வெப்பச்சமநிலையிலிருக்கும் அதாவது A, B, C ஆகிய மூன்றும் ஒரே வெப்ப நிலையில் உள்ளன. இதனை ஒரு விதியாகக் கூறலாம். இவ்விதியே வெப்ப இயக்கவியலின் பூஜ்யவிதி எனப்படும். இவ்விதியைப் பின்வருமாறு கூறலாம்.

மூன்றாவது பொருள் ஒன்றுடன், தனித்தனியே வெப்பச் சமநிலையிலிருக்கும் இரண்டு பொருட்கள் ஒன்றுடன் ஒன்று வெப்பச்சமநிலையிலுள்ளன. இவ்விதி வெப்பநிலையை அளவிடப் பயன்படும் முறைகளின் அடிப்படையாக உள்ளது.

சீர்மைக் கரைசல்களும் வெப்ப இயக்கவியலும்

சீர்மைக்கரைசல்களில் கலவையாக்கலின்போது கிப்ஸ் இயல்பு ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம்

n_A மோல் A என்ற நீர்மமும், n_B மோல் B என்ற நீர்மமும் கலக்கப்படுவதாகக் கொள்வோம். வெப்ப இயக்கவியலின்படி, கொடுக்கப்பட்ட வெப்ப, அழுத்த நிலைகளில் கரைசலின் கிப்ஸ் இயல்பு ஆற்றல் வருமாறு :

$$G_2 = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B$$

இங்கு G_2 - கலவையின் மொத்த இயல்பு ஆற்றல்

\bar{G}_A - A கூறின் பகுதி மோலால் இயல்பு ஆற்றல்

\bar{G}_B - B கூறின் பகுதி மோலால் இயல்பு ஆற்றல்

A ஐயும், B ஐயும் கலப்பதற்கு முன், தூய அக்கூறுகளின் இயல்பு ஆற்றல்கள் முறையே G°_A மற்றும் G°_B எனக்கொண்டால், கலப்பதற்கு முன் மொத்த இயல்பு ஆற்றல் G_1 மதிப்பு

$$G_1 = n_A G^\circ_A + n_B G^\circ_B$$

$$\therefore \Delta G_{\text{Mix}} = G_2 - G_1$$

$$= (n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B) - (n_A G^\circ_A + n_B G^\circ_B)$$

$$= n_A (\bar{G}_A - G^\circ_A) + n_B (\bar{G}_B - G^\circ_B) \quad \dots\dots (1)$$

இங்கு $\bar{G}_A - G^\circ_A$ - கலப்பதனால் A கூறில் ஏற்படும் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம்

$\bar{G}_B - G^\circ_B$ - கலப்பதால் B கூறில் ஏற்படும் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம்.

$$\text{ஆனால் } \mu = \mu^\circ + RT \ln a$$

μ என்பதும் G என்பதும் பகுதிமோலால் இயல்பு ஆற்றல் அல்லது வேதி அழுத்தத்தைக் குறிக்கும் குறியீடு.

$$\therefore \bar{G}_A - G^\circ_A = RT \ln a_A$$

$$\bar{G}_B - G_B = RT \ln a_B$$

எனவே சமன்பாடு (1) ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\Delta G_{\text{Mix}} = n_A RT \ln a_A + n_B RT \ln a_B \quad \dots\dots (2)$$

சீர்மைக் கரைசல்களுக்கு, $a_A = X_A$ அதாவது வினைவலிவ மோல் பின்னத்திற்குச் சமம்.

[குறிப்பு : குறிக்கோள் நிலைக் கரைசல்களுக்கு, $P_A = x_A P^\circ_A$; $P_A / P^\circ = x_A$ ஆவியழுத்தம் மிகக் குறைவாக உள்ளதால் ஆவி அழுத்தம் நிலையின்மைக்கு நேர்விசிதத்திலிருக்கும்

$$\therefore \frac{P_A}{P^\circ} = \frac{f_A}{f^\circ} = a_A = x_A]$$

எனவே சமன்பாடு (2) கீழ்க்கண்டவாறு எழுதப்படுகிறது.

$$\Delta G_{\text{Mix}} = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B \quad \dots\dots (3)$$

இரண்டுக்கு மேற்பட்ட திரவங்களைக் கலப்பதாகக் கொண்டால்,

$$\Delta G_{\text{Mix}} = RT \sum n_i \ln x_i \quad \dots\dots (4)$$

சீர்மைக் கரைசலைப் பெறும்போது ஏற்படும் பரும மாற்றமும் எந்தால்பி மாற்றமும்

வெப்ப இயக்கவியல் இரண்டாம் விதிப்படி,

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P = -\Delta S \quad \text{மற்றும்} \quad \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial P} \right)_T = \Delta V$$

கலக்கும் போது ஏற்படும். என்ட்ரோபி மாற்றம் மற்றும் பரும மாற்றம் வருமாறு :

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{Mix}})}{\partial T} \right]_P = -\Delta S_{\text{Mix}} \quad \dots\dots (5)$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{Mix}})}{\partial p} \right]_T = \Delta V_{\text{Mix}} \quad \dots\dots (6)$$

சமன்பாடு (4) ல் வலப்புறம் அழுத்தத்திற்கான தொடர் எதுவுமில்லை. எனவே சமன்பாடு (4) ஐ மாறா வெப்பநிலையில் அழுத்தத்துடன் வகைப்படுத்தினால்,

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{Mix}})}{\partial p} \right]_T = 0 \quad \dots\dots (7)$$

சமன்பாடு (6) மற்றும் (7) லிருந்து

$$\Delta V_{\text{Mix}} = 0$$

எனவே இரண்டு அல்லது அதற்குமேற்பட்ட நீர்மங்களைக் கலந்து சீர்மைக் கரைசலைத் தயாரிக்கும் போது, பரும மாற்றம் ஏற்படுவதில்லை. சமன்பாடு (4) ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு மாற்றி அமைக்கலாம்

$$\frac{\Delta G_{\text{Mix}}}{T} = R \sum n_i \ln x_i \quad \dots\dots (8)$$

சமன்பாடு (8)ன் வலப்புறம் வெப்பநிலைத் தொடர் இல்லை. எனவே இச்சமன்பாட்டை மாறா அழுத்தத்தில் வெப்பநிலையுடன் வகைப்படுத்தினால்,

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{Mix}}/T)}{\partial T} \right]_P = 0 \quad \dots\dots (9)$$

சமன்பாடு (9) ன் இடப்புறம் விரிவு படுத்தப்பட்டால்,

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{Mix}}/T)}{\partial T} \right]_P = \frac{T \left(\frac{\partial(\Delta G_{\text{Mix}})}{\partial T} \right)_P - \Delta G_{\text{Mix}}}{T^2} \quad \dots\dots (10)$$

கிப்ஸ் - ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின்படி,

$$\Delta G_{\text{Mix}} - \Delta H_{\text{Mix}} = T \left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{Mix}})}{\partial T} \right]_P$$

சமன்பாடு (10) ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{Mix}}/T)}{\partial T} \right]_P &= \frac{\Delta G_{\text{Mix}} - \Delta H_{\text{Mix}} - \Delta G_{\text{Mix}}}{T^2} \\ &= \frac{-\Delta H_{\text{Mix}}}{T^2} \quad \dots\dots (11) \end{aligned}$$

சமன்பாடு (9) மற்றும் (11) லிருந்து

$$\frac{\Delta H_{\text{Mix}}}{T^2} = 0$$

அல்லது

$$\Delta H_{\text{Mix}} = 0$$

எனவே இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட நீர்மங்களைக் கலந்து சீர்மைக் கரைசல் தயாரிக்கும் போது என்தால்பியில் மாற்றம் ஏற்படுவதில்லை அதாவது என்தால்பி மாற்றம் பூஜ்யமாகும்.

சீர்மைக் கரைசல்களின் கலவை என்ட்ரோபி

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

கலவைக்கு,

$$\Delta G_{\text{Mix}} = \Delta H_{\text{Mix}} - T\Delta S_{\text{Mix}}$$

குறிக்கோள் நிலைக்கரைசல்களுக்கு $\Delta H_{\text{Mix}} = 0$

$$\therefore \Delta G_{\text{Mix}} = -T\Delta S_{\text{Mix}} \quad \dots\dots (12)$$

சமன்பாடு (4) மற்றும் (12) லிருந்து

$$RT \sum n_i \ln x_i = -T\Delta S_{\text{Mix}}$$

$$\text{அல்லது } \Delta S_{\text{Mix}} = -R \sum n_i \ln x_i \quad \dots\dots (13)$$

சமன்பாடு (13) - n-மோல்களுக்கு என்ட்ரோபியில் ஏற்படும் மாற்றம். ஒரு மோலுக்கு என்ட்ரோபி மாற்றம்

$$\Delta S_{\text{Mix}} = - R \sum \frac{n_i}{n} \ln x_i \quad [n = n_A + n_B + \dots]$$

$$= - R \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta S_{\text{Mix}} = - R \sum x_i \ln x_i$$

x_i மோல் பின்னத்தின் மதிப்பு 1 ஐ விடக் குறைவாக இருப்பதால், ΔS_{Mix} எப்பொழுதும் நேர்க்குறியைப் பெற்றிருக்கும். அதாவது இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட நீர்மங்களைக் கலக்கும் போது என்ட்ரோபி அதிகரிக்கிறது.

எனவே சிர்மைக் கரைசல்களுக்கு,

$$1. \quad \text{கூறின் மோல்பின்னம்} = \text{வினைவலிவு}$$

$$x_i = a_i$$

$$2) \Delta V_{\text{Mix}} = 0$$

$$3) \Delta H_{\text{Mix}} = 0$$

$$4) \Delta S_{\text{Mix}} = - R \sum n_i \ln x_i$$

டுயூகம் - மார்கியூல்ஸ் சமன்பாடு

கிப்ஸ் - டியூகம் சமன்பாடு,

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 + \dots = 0$$

இந்தச் சமன்பாட்டை n_1 கிராம் மோல்கள் A யும், n_2 கிராம் மோல்கள் B யும் கலந்த ஒரு கரைசலுக்குப் பயன்படுத்தினால் கிடைப்பது.

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

$$\frac{n_1}{n_1+n_2} d\mu_1 + \frac{n_2}{n_1+n_2} d\mu_2 = 0$$

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad \dots\dots (1)$$

இதில் x_1, x_2 என்பன முறையே கரைசல் A, B ஆகியவற்றின் மோல் பின்னங்கள் ஆகும். எனவே,

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$\text{மேலும் } d\mu = RT \ln f$$

எனவே சமன்பாடு (1) ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$x_1 RT \ln f_1 + x_2 RT \ln f_2 = 0$$

$$\text{அல்லது } x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2 = 0$$

$$x_1 \frac{d \ln f_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln f_2}{dx_1} = 0$$

$$x_1 \frac{d \ln f_1}{dx_1} - x_2 \frac{d \ln f_2}{dx_2} = 0$$

$$\left[\begin{array}{l} \because x_1 + x_2 = 1 \\ dx_1 + dx_2 = 0 \\ \therefore dx_1 = -dx_2 \end{array} \right]$$

$$\text{அல்லது } \frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln f_2}{d \ln x_2}$$

இந்தத் தொடர்பு அதிக எண்ணிக்கையில் பகுதிப் பெருட்கள் இருக்கும் கரைசலுக்கும் பொருந்துகிறது.

இரண்டிற்கு மேற்பட்ட நீர்மங்களை கலவையாக்கும்போது,

$$\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln f_2}{d \ln x_2} = \frac{d \ln f_3}{d \ln x_3} = \dots \dots \dots \frac{d \ln f_i}{d \ln x_i}$$

இத்தொடர்பு டியூகம் - மாக்ஸுயில்ஸ் சமன்பாடு எனப்படும். இது ஒரு நீர்மக்கரைசல் அல்லது ஆவி நல்லியல்புத் தன்மை உடையதாக இருப்பினும், அல்லது இல்லாவிட்டாலும் அதற்குப் பொருந்துகிறது. நல்லியல்புக் கரைசல்களைப் பொறுத்தவரை,

$$\frac{d \ln f_i}{d \ln x_i} = 1$$

எனவே, அனைத்து விகிதங்களும் ஒன்றுக்குச் சமமாக மாறுகின்றன. மேலும், ஆவி நல்லியல்புத் தன்மை உடையதாக, இருப்பின், அதன், $f_i = p_i$

எனவே,

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln p_2}{d \ln x_2} = \frac{d \ln p_3}{d \ln x_3} = \dots \dots \dots$$

இதில் p_1, p_2, p_3 என்பன ஆவியின் பகுதி அழுத்தங்கள். இந்த சமன்பாடு கரைசலின் அல்லது கலவையின் இயைபை ஆவி அழுத்தங்களுடன் தொடர்பு படுத்துகிறது.

தானியங்கு வினைகளுக்கான உந்து விசை (Driving Force in Spontaneous Reactions)

நடைபெறக்கூடிய வினைகள் தானியங்கு வினைகளென அழைக்கப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக ஹைட்ரஜன் வாயுவும், ஆக்ஸிஜன் வாயுவும் சாதாரண வெப்பநிலையில் வினைபுரிந்து நீரைத்தருவது நடைபெறக்கூடிய வினை எனினும், இவ்வினைக்குரிய கிளர்வு ஆற்றல் மிக அதிகம். எனவே வாயுக்கலவையில் மின்பொறி செலுத்தப்பட்டால் மட்டுமே வினை உடனே நிகழ்கிறது. இதைக் காணும் போது சாதாரண வெப்பநிலையில் இவ்வினை தானியங்கி வினை என அழைக்கப்படுவது முரணானது. இருப்பினும் இவ்வினை நிகழும் நாட்டம் உள்ளதால் இதைத் தானியங்குவினை எனத் தவறாகாது. சரியான முறையில் உந்தப்பட்டு நிகழும் எல்லா வினைகளும் தானியங்கு வினைகளாகும்.

i) $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ - ஒரு வெப்பம் உமிழ் வினையாகும்

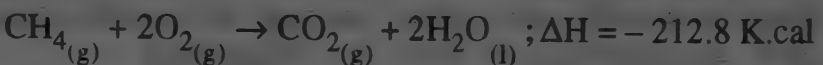
$$\Delta H = - 68.4 \text{ K.cal}$$

ii) கிராஃபைட், தீப்பற்றியதும் முழுமையாக எரிந்து கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு ஆகிறது. இவ்வினையும் வெப்பம் உமிழ் வினையாகும்.

$$\Delta H = - 94.05 \text{ K.cal}$$

iii) $\text{NO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{NO}_{2(g)}$; $\Delta H = - 13.51 \text{ K.cal}$
இவ்வினையைத் தொடங்க உந்தல் தேவையில்லை

iv) மீதேனும் ஆக்ஸிஜனும் தீப்பற்றியதும் வினைபுரிந்து CO_2 ம் H_2O ஐயும் தருகின்றன.



மேற்கூறிய வினைகள் தக்க முறையில் தொடங்கப்பட்டதும் தயக்கமின்றி நடைபெறுவதால் தானியங்கு வினைகள் எனலாம்.

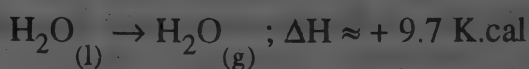
உந்து விசையின் தன்மை

மேற்கூறிய தானியங்கு வினைகள் வெப்பம் உமிழ்வினைகளாகக் காணப்படுகின்றன. இதன் மூலம் வெப்பம் உமிழ்வினைகள் மட்டுமே தானாக இயங்கக் கூடியவை என்றும், அவை மட்டுமே நடைபெறக் கூடியவை என்றும் முடிவு செய்யப்படும். மேலும் வெப்பம் உமிழ்வினைகளுக்கு ΔH எதிர்க்குறி (-ve) பெற்றிருக்கும். முன்னர் அறிவித்தபடி எல்லா அமைப்புகளும் நிலைத்தன்மை (Stability) அடைய குறைந்த ஆற்றலைப் பெற முயற்சிக்கும். இதற்காக வெப்பத்தை உமிழும். எனவே ΔH ன் -ve குறி, வினையின் தன்னியக்கத்தை நிர்ணயிக்கும் அடிப்படையாக தோன்றுகிறது.

இது பல வினைகளுக்குப் பொருந்தினாலும், இதற்கு முரண்படும் விதி விலக்குகளும் உண்டு. ΔH எதிர்க்குறி கொண்ட வெப்பம் உமிழ் வினைகள் மட்டுமே நடைபெற இயலும் எனில் ΔH நேர்க்குறி (+ve) கொண்ட வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினைகள் நடைபெறவே இயலாது என்று முடிவு பெறப்படுகிறது. உண்மையில் ΔH (+ve) கொண்ட வினைகள் பல தானியங்கு வினைகளாக உள்ளன.

எடுத்துக்காட்டு

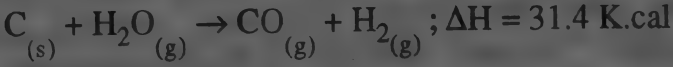
i) அறை வெப்பநிலையிலும் நீர் தானாகவே ஆவியாகிறது. இச்செயலில் சூழ்நிலையிலிருந்து அமைப்பு வெப்பத்தை உட்கொள்கிறது. எனவே $\Delta H = +ve$



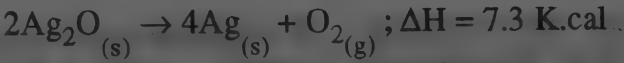
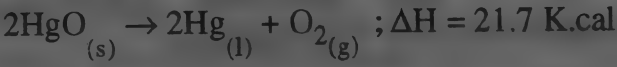
ii) சிறிதளவு NH_4Cl , KCl அல்லது KNO_3 நீரில் போடப்பட்டதும் உடனடியாக உப்பு கரைகிறது. அப்போது

அமைப்பின் வெப்பநிலைத் தாழ்வின் மூலம் செயல் வெப்பம் உட்கொள்ளும் தன்மையுடையது என அறியப்படும்.

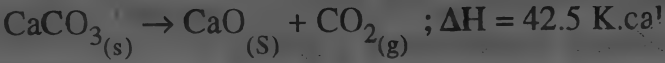
iii) நீராவியைச் சிவக்கக் தூடாக்கப்பட்ட கார்பன் (கோக்) மீது செலுத்தும் போது நீர்வாயு (Water gas) கிடைக்கிறது. இதற்கும் $\Delta H +ve$ ஆகும்.



iv) HgO , Ag_2O முதலியவற்றின் பிரிகை, வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினைகளாகும்.



v) $600^\circ C$ வெப்பநிலையில் கால்சியம் கார்பனேட் CaO , CO_2 ஆகிறது.



ΔH மதிப்பு எதிர்க்குறி கொண்ட தானியங்கு வினைகள் மூடிய கலத்தில் நிகழ்த்தப்பட்டால் முழுமையாக நடைபெறுவதில்லை. சமநிலையை எய்தியதும் தேக்கமடைந்து விடுகின்றன. எதிர்பார்த்தப்படி எடுத்துக் கொண்ட வினைபொருட்கள் அனைத்தும் வினைபொருட்களாவதில்லை. இச்சமநிலையில் ΔH மதிப்பு எதிர்க்குறி கொண்ட நேர்வினையும் ΔH மதிப்பு நேர்க்குறி கொண்ட எதிர்வினையும் ஒரே வேகத்தில் நடைபெறும்.

இவ்விவரங்களின் மூலம் ΔH மட்டுமே வினை தானாக இயங்குமா, இயங்காதா என்பதை அறியப் பயன்படாது. எனவே ஒழுங்கற்ற தன்மையின் அளவுகோலையும் பயன்படுத்த வேண்டும்.

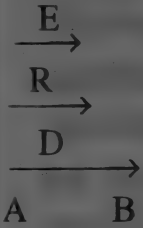
மேற்சொன்ன வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினைகளை நோக்குமிடத்து, ஒவ்வொன்றும் ஒழுங்கற்ற நிலையை அணுகும் தன்மை உடையனவாய் உள்ளன. வாயு நிலையே அதிக ஒழுங்கற்ற நிலையாகும். நீர் ஆவியாதலை நோக்கும்போது திரவ நிலையிலிருந்து வாயு நிலைக்கு, அதாவது ஒழுங்கான நிலையிலிருந்து ஒழுங்கற்ற நிலைக்கு அமைப்பு மாறுகிறது. திண்ம Ag_2O ஆக்ஸிஜன் வாயுவைத் தருகிறது. CaCO_3 திண்மம், CO_2 வாயுவை, வெளியேற்றுகிறது. இதை நோக்குமிடத்து ஒரு வினை தன்னிச்சையாக நடைபெறுவதற்கு அதன் ஒழுங்கற்ற தன்மையே அடிகோலுகிறது எனலாம். குறிப்பாக வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினைகளுக்கு அவற்றின் ஒழுங்கற்ற தன்மையே நிர்ணயிக்கின்றது. எனவே ஒரு வினையின் வினை வெப்பமோ அல்லது அதன் ஒழுங்கற்ற தன்மையோ மட்டும் வினை தன்னிச்சையாக நிகழுமா, நிகழாத என்பதை நிர்ணயிக்காது. வினைவெப்பம் மட்டுமே நிர்ணய மதிப்பாக இருப்பின் எல்லா வாயுக்களுமே வெப்பத்தை உமிழ்ந்து திண்மமாகவோ, திரவமாகவோ மாறிவிட முடியும். உயர் ஆற்றல் நிலையிலிருந்து குறைந்த ஆற்றல் நிலைக்கு வருதல் அமைப்பின் இயற்கையான செயலாகும். மாறாக ஒழுங்கற்ற தன்மை மட்டுமே நிர்ணய மதிப்பாக இருப்பின் எல்லா திரவ, திடப் பொருட்களும் வாயுநிலைக்கு மாறிவிட முனையும். ஒரு வினை நிகழ்வதற்கான உந்து ஆற்றல் கீழ்க்கண்ட ஆற்றல்களின் தொகையாற்றலாகும்.

i) குறைந்த ஆற்றலைப் பெறுவதற்கான சார்பு

ii) அதிக ஒழுங்கற்ற நிலையை அடைவதற்கான சார்பு
எடுத்துக்காட்டாக, $A \rightarrow B$ என்ற வினை,

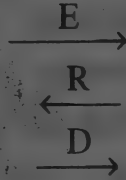
E - ஆற்றல் குறியீடாகவும்

R - ஒழுங்கற்ற தன்மையின் குறியீடாகவும் உள்ளன. வினையின் உந்து ஆற்றல் D ஆனது E,R இவற்றின் தொகை ஆற்றலாகும். கீழ்க்காணும் சாத்தியங்கள் உண்டு.



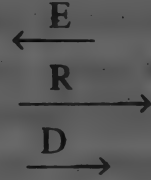
E,R இரண்டும்
சாதகமானது
($D = E + R$)
உந்து ஆற்றல் அதிகம்

(i)



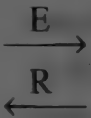
E - சாதகமானது
R - எதிர்ப்புசக்தி
ஆனால் $E > R$; D
மதிப்பு(i) ஐவிடக்
குறைவு. எனினும்
 $A \rightarrow B$ நடைபெறல்
சாதகமே $D = E - R$

(ii)



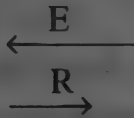
E - எதிர்க்கிறது
R - சாதகமானது
 $R > E$ எனவே
D (i) ஐவிடக்
குறைவு. எனினும்
 $A \rightarrow B$ நடைபெறல்
சாதகமே $D = R - E$

(iii)



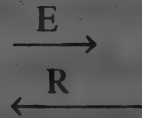
E - சாதகம்
R - எதிர்ப்பு
 $E = R$
 $\therefore D = 0$

அமைப்பு சமநிலையில் இருப்பதால் வினையில் மாற்றம் நிகழ்ச்சாத்தியம் இல்லை.



E - எதிர்ப்பு
R - சாதகம்
 $E > R$ எனவே
வினை நிகழ்ச்சாத்தியமில்லை.

(v)

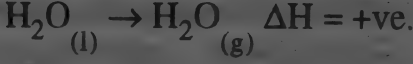


E - சாதகம்
R - எதிர்ப்பு
 $R > E$ வினை
நிகழ்ச்சாத்தியமில்லை.

(vi)

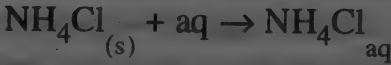
இந்தச் சாத்தியக் கூறுகளின் அடிப்படையில் கீழ்க்கண்ட வினைகளை ஆரயலாம்.

i) நீர் ஆவியாதல்

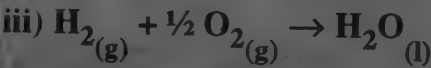


வெப்ப ஆற்றல் மாற்றம் ΔH நேர்க்குறி உடையது. எனவே வினை நிகழ்வதை எதிர்க்கிறது. ஆனால் ஒழுங்கற்ற தன்மை (திரவம் \rightarrow வாயு) அதிகரிக்கிறது. $R > E$ எனவே வினை தானாக இயங்கும்.

ii) NH_4Cl நீரில் கரைதல்

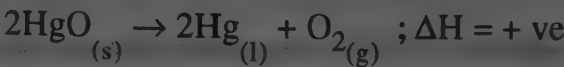


இவ்வினையிலும் $\Delta H = +ve$. எனவே வினை நிகழ்வதை எதிர்க்கிறது. ஆனால் ஒழுங்கற்ற தன்மையின் ஆற்றல் (திண்மம் \rightarrow கரைசல்) அதிகம். எனவே வினை தானாக இயங்கும்.



$\Delta H = -ve$ எனவே சாதகமானது. ஆனால் ஒழுங்கற்ற தன்மை எதிர்க்கிறது. (வாயு \rightarrow திரவம்) வெப்ப ஆற்றல் எதிர்ப்பை மிஞ்சுவதால் வினை நிகழும்.

iv) மெர்க்குரிக் ஆக்ஸைடு பிரிதல்



வெப்ப ஆற்றலின் எதிர்ப்பு சக்தியை, ஒழுங்கற்ற தன்மையின் சாதக சக்தி மிஞ்சுவதால் வினை நிகழும்.

ΔG தானியங்கு வினைகளின் பொருத்தமான அடிப்படை

ஒழுங்கற்ற தன்மையின் அளவுகோல் என்ட்ரோபியாகும். என்ட்ரோபி மாற்றம் ΔS எனக்குறிக்கப்படும். ஒழுங்கற்ற தன்மை அதிகரித்தால் ΔS , +ve ஆகும். குறைந்தால் எதிர்க்குறி பெறுகிறது. வெப்பநிலை T எனில், $T\Delta S$ ஒழுங்கற்ற தன்மையின் சரியான மதிப்பாகும். வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது மூலக்கூறுகளின் இயக்கங்கள் அதிகரிக்கும். எனவே ஒழுங்கற்ற தன்மையும் அதிகரிக்கும். எனவே தான் T யும் ΔS - ம் தொடர்பு படுத்தப்பட்டுள்ளன. வெப்ப ஆற்றலின் அளவுகோல் ΔH , என்தால்பி மாற்றமாகும். வினையின் உந்து ஆற்றல் இவை இரண்டின் தொகை ஆற்றலாகும். இதுவே இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம் ΔG எனக் குறிக்கப்படுகிறது.

கிப்ஸ் இயல்பு ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம், $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ என்ற சமன்பாட்டால் பெறப்படுகிறது. இயல்பு ஆற்றலிலேற்படும் மாற்றம், ஒரு வேதிவினையினின்றும் கிடைக்கக் கூடிய பயனுள்ள வேலையின் அளவாகும். இதனை ஒரு வேதிமன்கலத்தில் வினையை நிகழவிட்டு கலத்தின் மின் உந்து விசையை அளப்பதன் மூலம் அளவிடலாம். எனவே ஒரு வினை தானாக இயங்குமா, இயங்காத என்பதை அறிய ΔG - தான் பொருத்தமான அடிப்படையே தவிர ΔH அல்ல.

ΔG ன் குறிகள்

வினை தானாக நிகழ ΔG எதிர்க்குறி பெற்றிருக்க வேண்டும். $\Delta G = +ve$ எனில் வினை நிகழாது. $\Delta G = 0$ எனில் அமைப்பு சமநிலையிலிருக்கும்.

I. $\Delta H = -ve$ ஆகவும், $T\Delta S = +ve$ ஆகவும் இருந்தால் $\Delta G = -ve$ ஆகும். வினை நிகழும் சாத்தியம் அதிகமாகும். இரண்டுமே சாதகமான சூழ்நிலையைத் தோற்றுவிக்கும். (i)

II. $\Delta H = -ve$ ஆகவும், $T\Delta S = -ve$ ஆகவும் இருந்தால் $(-T\Delta S)$ நேர்க்குறியைப் பெறுகிறது. இந்நிலையில் இவ்வி ரண்டில் எதன் மதிப்பு அதிகமோ அதைப் பொறுத்து ΔG - ன் குறி நிர்ணயிக்கப்படும். $\Delta H > T\Delta S$ எனில் $\Delta G = -ve$ வினை நிகழும்.

(ii) $\Delta H < T\Delta S$ எனில் $T\Delta S$ ன் எதிர்ப்பு, ΔH - ன் சாதக சூழ்நிலையை மிஞ்சுவதால் வினைநிகழாது (vi) $\Delta H = T\Delta S$ எனில் $\Delta G = 0$ அமைப்பு சமநிலையிலுள்ளது. (iv)

III. $\Delta H = +ve$ ஆகவும், $T\Delta S = +ve$ ஆகவும் இருந்தால் ΔG ன் குறி இவற்றின் ஒப்பீட்டு மதிப்பைப் பொறுத்திருக்கும் $\Delta H > T\Delta S$ எனில் $\Delta G = +ve$ வினை நிகழாது. (v) $\Delta H < T\Delta S$ எனில் $\Delta G = -ve$ எனில் வினை நிகழும். (iii)

$\Delta H = +ve$, ஆகவும், $T\Delta S = -ve$ ஆகவும் இருப்பின் $(-T\Delta S) + ve$ ஆகும். தொகை ஆற்றல் ΔG யும் $+ve$ ஆகும். எனவே வினை நிகழாது.

உந்து ஆற்றலில் வெப்பநிலையின் பங்கு

ஒழுங்கற்ற தன்மையின் அளவு கோலாக வெப்பநிலை, என்ட்ரோபி மாற்றம் ஆகியவற்றின் பெருக்கல் பலனான $T\Delta S$ பயன்படுகிறது. இதில் வெப்பநிலை ஒரு காரணியாக இருப்பதால், வினை நிகழும் சாத்தியக்கூறை நிர்ணயிப்பதில் வெப்பநிலையும் முக்கியப்பங்கு வகிக்கிறது.

i) வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினைகளில் $\Delta H = +ve$ எனவே வினை நிகழும் சாத்தியம் குறைவு. எனினும் வினை சிறிதளவேனும் என்ட்ரோபி அதிகரிப்போடு நிகழ்வதாக இருப்பின், வெப்பநிலை வினையின் போக்கை நிர்ணயிக்கிறது. குறைந்த வெப்பநிலையில் $T\Delta S$ மதிப்புக் குறைவாக இருக்கும். ஆனால் உயர் வெப்பநிலையில் $T\Delta S$ அதிகம். எனவே $T\Delta S > \Delta H$ ஆக இருக்கும். $\Delta G = -ve$ ஆகும். ஆகவே உயர் வெப்பநிலையில் வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினைகள் நிகழச் சாத்தியம் அதிகம்.

ii) வெப்பம் உமிழும் வினைகளுக்கு $\Delta H = -ve$ இது வினை நிகழ்வதற்குச் சாதகமாக அமைகிறது. குறைந்த வெப்பநிலையில் $T\Delta S$ மதிப்புக் குறைவு $T\Delta S$ ன் எதிர்ப்பு ஆற்றல் குறைவாய் இருக்கும் பட்சத்தில் $\Delta G = -ve$ ஆக இருக்கக்கூடும். இதனால் தான் வெப்பம் உமிழும் வினைகளுக்கு வெப்பநிலை குறையக் குறைவு, நடைபெறும் சாத்தியம் அதிகமாகும்.

தீர்வு செய்யப்பட்ட கணக்குகள்

1. ஒரு கார்னோ பொறியின் திறன்களை (அ) அது ஒரு வெப்ப யந்திரமாக, 2 சேமிப்பு நிலையங்களில், 500°K , 200°K ல் வேலை செய்யும் போதும் (ஆ) ஒரு குளிர் சாதனப் பெட்டியாக வேலை செய்யும் போதும் கணக்கிடுக.

அ) வெப்ப இயந்திரமாகச் செயல்படும் போது.

$$\begin{aligned}\text{திறன்} &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} \\ &= \frac{500 - 200}{500} = 0.6\end{aligned}$$

ஆ) குளிர் சாதனப் பெட்டியாக வேலை செய்யும் போது

$$\begin{aligned}\text{திறன்} &= \frac{T_1}{T_2 - T_1} \\ &= \frac{200}{500 - 200} = 0.6666\end{aligned}$$

2. ஒரு திரவத்தின் ஆவியழுத்தம் 373°K - ல் 1.018 வ.ம. ஆகவும், 372°K - ல் 0.982 வ.ம. ஆகவும் உள்ள ஒரு திரவத்தினுடைய மோலார் ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக?

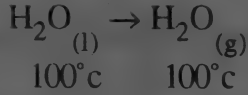
$$2.303 \log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right]$$

$$\begin{aligned}
 \therefore \Delta H_v &= 2.303 \log \frac{p_2}{p_1} \times \frac{R \times T_2 \times T_1}{T_2 - T_1} \\
 &= 2.303 \log \frac{1.018}{0.982} \times \frac{8.314 \times 373 \times 372}{1} \\
 &= 2.303 \times 0.0158 \times 8.314 \times 373 \times 372 \\
 &= 4.1977 \text{ J.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

3. 4 மோல் சீர்மை வாயு 27°C - ல் மீள் முறையில் வெப்பநிலை மாறாமல் 10 லிட்டரிலிருந்து 100 லிட்டர் கன அளவிற்கு விரிவடையும் போது ஏற்படும் கிப்ஸ் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \\
 &= 4 \times 8.314 \times 300 \times 2.303 \times \log \frac{10}{100} \\
 &= 4 \times 8.314 \times 300 \times 2.303 \times -1 \\
 &= -22976.57 \text{ Joules.}
 \end{aligned}$$

4. ஒரு மோல் நீர் அதனுடைய கொதிநிலையில் ஆவியாக மாற்றப்படும்போது ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக. நீரின் ஆவியாதல் உள்ளுறை வெப்பம் 540 cal/gm. ஆகும்.



$$\Delta S = \frac{\Delta H_v}{T_b}$$

$$= \frac{540 \times 18}{373} = 26.06 \text{ Cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

5. ஒரு குறிப்பிட்ட செயல் முறையின் கிப்ஸ் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம் ΔG , 35°C - ல் -20.5 K.Cal / mole; 45°C ல் -20 K.Cal / mole ஆகும். 40°C - ல் இச் செயல் முறையின் வெப்ப மாற்றத்தை (ΔH) கணக்கிடுக.

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_P$$

$$35^\circ\text{C} - \text{ல் } \Delta G = -20.5 \text{ K.cals K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$45^\circ\text{C} - \text{ல் } \Delta G = -20.0 \text{ K.cals K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_P = \frac{-20 - (-20.5)}{318 - 308} = \frac{0.5}{10} = 0.05$$

$$\therefore 40^\circ\text{C} - \text{ல் } \Delta G = \frac{35^\circ\text{C} - \text{ல் } \Delta G + 45^\circ\text{C} - \text{ல் } \Delta G}{2}$$

$$= -20.25 \text{ K.cals}$$

∴ 40° C ல்,

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P$$

$$-20.25 = \Delta H + 313 \times 0.05$$

$$\Delta H = -20.25 - 15.65 = -35.90 \text{ K.cals}$$

$$40^\circ \text{C} - \text{ல் என்தால்பி மாற்றம்} = -35.90 \text{ K.cal / mole.}$$

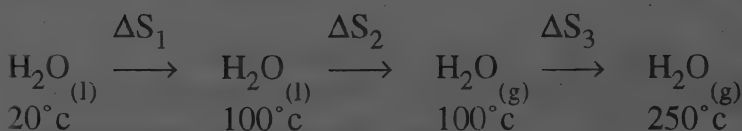


(20° C மற்றும் 1 வ.ம. அழுத்தம்) (250° C மற்றும் 1 வ.ம. அழுத்தம்)
என்ற மாற்றத்திற்குக் கீழ்க்காணும் தகவல்களிலிருந்து ΔS , ΔH
ஐக் கணக்கிடுக.

$$C_{p(l)} = 18 \text{ Cal K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

$$C_{p(g)} = 8.6 \text{ Cal K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

100லும், 1 வ.ம. அழுத்தத்திலும் நீரின் ஆவியாதல்
வெப்பம் $\Delta H = 9720 \text{ Cal mol}^{-1}$



$$\Delta S_1 = 2.303 C_p \log \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 2.303 \times 18 \log \frac{373}{293} = 4.344 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_v}{T} = \frac{9720}{373} = 26.06 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = 2.303 C_p \log \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 2.303 \times 8.6 \times \log \frac{523}{373} = 2.9075 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$= 4.344 + 26.06 + 2.9075$$

$$= 33.3115 \text{ cal. mole}^{-1}$$

7. 127°C மற்றும் 27°C வெப்பநிலைகளுக்கிடையே இயங்கும் இயந்திரத்தின் திறனைக் கணக்கிடவும். இயந்திரத்தின் திறன் இரு மடங்காக வேண்டுமாயின் மேல் வெப்பநிலை என்னவாக இருக்கும்?

$$\text{திறன்} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$= \frac{500 - 200}{500} = \frac{100}{400} = 0.25$$

திறன் இருமடங்காகும் போது,

$$2 \times 0.25 = \frac{T_2}{T_2} - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = 1 - 0.5 = 0.5 = \frac{1}{2}$$

$$T_1 = 300^\circ \text{K}$$

$$\therefore T_2 = T_1 \times 2 = 600^\circ \text{K}$$

வினாக்கள்

1. தன்னிச்சையாக நிகழும் வினைகள் என்றால் என்ன? எடுத்துக்காட்டுகள் தருக.
2. எடுத்துக்காட்டுடன் சுற்றுச் செயல் முறையை விவரி.
3. வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதியை வெவ்வேறு வகையாக வரையறு.
4. வெப்பத்தின் உச்ச அளவை வேலையாக மாற்றுவதற்கான கார்னாட் மீளும் சுற்றினை விவரி. அவ்வெப்பப் பொறியின் திறனுக்கான சமன்பாட்டை வருவி.
5. அமைப்பின் என்ட்ரோபி மாற்றம் ΔS என்றால் என்ன? அது எவ்வாறு Q உடன் தொடர்பு படுத்தப்படுகிறது?
6. வெப்பநிலை மாறா மீளும் செயல்முறையில் ஒரு சீர்மை

வாயு பருமப் பெருக்கமடையும் போது ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றத்திற்கான சமன்பாட்டினை வருவி. அச்சமன்பாட்டிலிருந்து, பருமன் மாறா, அழுத்தம் மாறா செயல்முறைகளிலேற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றத்திற்கான சமன்பாடுகளை வருவி.

7. “என்ட்ரோபி ஓர் ஒழுங்கற்ற தன்மையின் அளவுகோள்” விளக்கவும்.

8. அண்டத்தின் வெப்ப மரணம் என்றால் என்ன?

9. 2 அல்லது இரண்டிற்கு மேற்பட்ட லட்சிய வாயுக்களைக் கலப்பதால் ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றத்திற்கான சமன்பாட்டை வருவி.

10. கீழ்க்கண்ட மாற்றங்களில், ΔS ற்கான சமன்பாடுகளை வருவி.

i) வெப்பநிலை மாறா மீளும் செயல்முறை

ii) சீர்மை வாயுவின், வெப்பநிலை, அழுத்தங்களை மாற்றும்போது,

iii) சீர்மை வாயுவின், வெப்பநிலை, பருமன்களை மாற்றும்போது,

iv) திண்மங்களை உருக்கும்போது,

v) நீர்மங்களை ஆவியாக்கும்போது,

11. சுற்றுப்புறம், மற்றும் அமைப்பு ஆகியவற்றின் மொத்த என்ட்ரோபி மதிப்பு மீளும் செயல் முறையில் மாறிலியாகவும் மீளாச் செயல்முறையில் அதிகரிக்கிறது எனவும் நிரூபிக்கவும்.

12. கிப்ஸ் கட்டில்லா ஆற்றல் என்றால் என்ன?
 $(\partial G)_{P,T} \leq 0$ எனக்காட்டுக

13. S, E, H, G மற்றும் A போன்ற வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகளின் வாயிலாக, மீள் தன்மை கொண்ட செயல் முறைகளுக்கும், மீளாச் செயல்களுக்குமுள்ள நிபந்தனைகளைக் கூறுக.

14. வெப்ப இயக்கவியல் உதவியுடன் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகளை வருவிக்கவும்.

i) கிப்ஸ் - டியூஹம் சமன்பாடு

ii) கிப்ஸ் - ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு

iii) கிளாசியஸ் - கிளேப்பரான் சமன்பாடு

iv) லீ சாட்டிலியர் தத்துவம்

15. வேதி அழுத்தம் என்றால் என்ன? அதன் முக்கியத்துவம் யாது?

16. சிர்மை வாயுக்களின் கலவையில் ஒவ்வொரு கூறின் வேதி அழுத்தமும், அக்கூறின் பகுதி அழுத்தத்தால் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது எனக் காட்டுக.

17. நிலையின்மை (Fugacity) என்றால் என்ன? இயல்பு வாயுக்களின் நிலையின்மை மதிப்பு எவ்வாறு கண்டறியப்படுகிறது?

18. வினை வலிவு என்றால் என்ன? அது எவ்வாறு அழுத்தத்துடனும், நிலையின்மையுடனும் தொடர்பு படுத்தப்படுகிறது?

19. ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் கட்டில்லா ஆற்றலையும், கிபஸ் கட்டில்லா ஆற்றலையும் விளக்குக. மொத்த உள்ளடக்க வேலையில் பருமப் பெருக்கம் நீங்கலாகக் கிடைக்கும் பயனுள்ள வேலையினளவுக்கான ஆற்றல், கிபஸ் கட்டில்லா ஆற்றலில் ஏற்படும் மாறுதல் எனக்காட்டுக.

20. வெப்பநிலை மாறா பருமப் பெருக்கத்தின் போது கிபஸ் கட்டில்லா ஆற்றலிலேற்படும் மாறுதலுக்கான சமன்பாட்டை வருவிக்கவும்.

21. வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றாம் விதியை வரையறு.

22. நெர்ன்ஸ்டின் வெப்ப தேற்றத்தை விளக்குக? அது எவ்வாறு வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றாம் விதிக்கு வித்திட்டது?

23. மூன்றாம் விதியைப் பயன்படுத்தி ஒரு பொருளின் தனி என்ட்ரோபி எங்ஙனம் கண்டறியப்படுகிறது.

24. வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றாம் விதியை எவ்வாறு நிரூபிக்கலாம். அதன் விதி விலக்குகள் யாவை.

25. மூன்றாம் விதியின் முக்கியப் பயன்களைக் கூறுக.

கணக்குகள்

1. ஒரு கார்னாட் எந்திரம் மேல் வெப்பநிலை $T^\circ\text{C}$ லும், கீழ் வெப்பநிலை 27°C லும் இயங்கும் போது அதன் திறன் 80% ஆக இருந்தால் T ன் மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

(விடை 1500)

2. 95°C -ல் நீரின் ஆவி அழுத்தம் 634 மி.மீ Hg. 95°C லிருந்து 100°C வரை அதனுடைய ஆவியாதல் உள்ளுறை வெப்பம் யாது?

(விடை 98.86 cal அல்லது 41367.9 J)

3. 4 மோல் லட்சிய வாயுவானது 30°C ல் 4லிட்டரிலிருந்து 40 லிட்டராக வெப்பநிலை மாறா பருமப் பெருக்கம் செய்யும் போது ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடவும்

(விடை $18.3042 \text{ cal / degree / mole}$)

4. 264 மி.மீ வெளி அழுத்தமுள்ள ஒரு வானிலை நிலையத்தில் நீரானது எந்த வெப்பநிலையில் கொதிக்கும்? நீரின் ஆவியாக்க உள்ளுறை வெப்பம் 545.5 cal / gm.

(விடை : 345.4°K)

5. 2 மோல் லட்சிய வாயு 300°K வெப்பநிலையில் வெப்பநிலை மாறா மீளும் செயல்முறையாக $4 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ லிருந்து $8 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ ஆகப் பருமப் பெருக்கமடையும் போது ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாறுதலைக் கணக்கிடவும்

(விடை 11.53 JK^{-1})

6. 0°C வெப்பநிலையிலும், 1 வ.ம. அழுத்தத்திலும், ஒரு மோல் பனிக்கட்டியை நீராக மாற்றும் வினையின் என்ட்ரோபி மாறுதலைக் கணக்கிடவும். பனிக்கட்டியின் உருகுதலின் எந்தால்பி 6008 J / mol

(விடை : 22.0073 JK^{-1})

7. வாயுவின் என்ட்ரோபி மாறா வண்ணம், அணுக்கட்டமைப்பு எண் ஒன்றாக உள்ள ஒரு சீர்மை வாயுவின் வெப்பநிலையை 546°K லிருந்து 1638°K ஆக உயர்த்தும் போது அழுத்தத்திலேற்படும் மாறுதலைக் கணக்கிடுக.

(விடை : $\frac{P_2}{P_1} = 15.60$)

8. ஒரு மோல் சீர்மை வாயு அதன் கனஅளவு இருமடங்காகும் வரை 25°C - ல் வெப்பநிலை மாறா மீளும் விரிவடைதலுக்கு உட்படுத்தப்படும்போது, கட்டில்லா ஆற்றலில்

ஏற்படும் மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை : - 410.46 cal)

9. 150°C க்கும், 27°C க்குமிடையே நீராவியால் இயங்கிக் கொண்டிருக்கும் ஒரு நீராவிப் பொறியின் திறனைக் கணக்கிடுக

(விடை 29.08%)

10. 25°C ல் ஒரு மோல் பென்சீனும் ஒரு மோல் டொலுவீனும் கலக்கப்படுவதால் ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக. மேற்கண்ட கரைசல் சீரானது எனக் கருத்தில் கொள்க

(விடை 7.3313 கலோரி)

11. மூலக்கூறு எடை எண் 92ஐ உடைய ஒரு தூய திரவத்தின் ஆவியழுத்தம் 40.3°C -ல் 60 m.m ம், 18.4°C -ல் 20 m.m ம் ஆகும்.

i) ஆவியாதல் வெப்பத்தையும்

ii) 25°C ல் ஆவியழுத்தத்தையும் கண்டறிக

(விடை : $\Delta H_v = 9103.3 \text{ Cals p} = 28.33 \text{ m.m}$)

12. CHCl_3 ன் திட்டக் கொதிநிலை 61.5°C அதன் ஆவியாதல் வெப்பம் 59 கலோரி . கிராம்⁻¹ 700 மி.மீ அழுத்தத்தில் அது எந்த வெப்பநிலையில் கொதிக்கும்

(விடை : 58.6°C)

13. 1 மோல் ஹைட்ரஜனும், 9 மோல் நைட்ரஜனும் 291°K வெப்பநிலையிலும், 1வ.ம. அழுத்தத்திலும் கலவையாக்கப் படுகிறது. வாயுக்கள் சீர்மை வாயுக்களாகச் செயல் படுவதாகக் கொண்டு, கலவையாக்கும் போது ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாறுதலைக் கணக்கிடவும்.

(விடை : $\Delta S_{\text{Mix}} = 2.704 \text{ J K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$)

